







JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1860.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1860.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

ACHTZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1860.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des achtzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes und Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

71/4

I.
Vorläufige Nachricht über die dreizehn Krystallisationssysteme des Mineralreichs und deren optisches Verhalten*).

Vom

Bergrath Prof. **August Breithaupt.**

(Aus der Berg- u. Hüttenmännischen Zeitung von Bornemann u. Kerl. 1860. No. 10. Vom Verf. mitgetheilt.)

Gewiss war die wichtige Entdeckung des Herrn Bergrath Jenzsch, dass der *Turmalin optisch zweiaxig* sei (Pogg. Ann. CVIII, 645), wohl kaum Jemand noch erfreulicher als mir. Gleich nachdem ich jene Notiz gelesen hatte, fiel mir bei, dass dieselbe Erscheinung an solchen Apatiten und Idokrasen wiederkehren müsse, an welchen ich ja ebenfalls die asymmetrische Lage der pyramidalen Flächen gegen die Basis bereits vor Decennien nachgewiesen hatte.

An dem *Apatit* von Ehrenfriedersdorf, *Pollachites haplotypicus*, m. s. mein Handbuch der Mineralogie, Th. II, p. 277, fand Herr Bergrath Reich, welchem ich ein gut qualificirtes Stück, an dem einen Pole mit glatter basischer Krystallfläche, an dem andern mit schöner Spaltungsfläche zuschickte, die *optische Zweiaxigkeit* sehr ausgezeich-

*) Unter dem Titel: „Die dreizehn Krystallisationssysteme, mit Beziehung auf optische, magnetische, elektrische und chemische Eigenschaften" lasse ich demnächst ein Werk bei Engelhardt in Freiberg erscheinen.

net. Ich schätze den Winkel, welchen die zwei Axen machen, auf mindestens sechs Grad. Der Apatit von Schwarzenstein im Zillerthale in Tyrol, welchen ich aber noch nicht gemessen, zeigt zwar das gleiche Verhalten, aber viel geringer, vielleicht stehen bei diesem die Axen nur um zwei Grad von einander ab. Ich liess gleich auch den Apatit vom St. Gotthard, *Pollachites galacticus*, a. a. O. p. 277, den ich gemessen, schleifen, und dieser verhielt sich dem von Schwarzenstein ähnlich.

Auch erzeigte mir Herr Bergmechanikus Lingke die Gefälligkeit, sofort zwei Platten von dem grünen *Idokras* aus Piemont, *Idocrasius calaminus*, a. a. O. p. 652, zu schneiden und zu poliren, und auch dieser zeigte sich deutlich optisch zweiaxig. Als auch dieses Resultat gewonnen war, erhielt ich einen Brief vom Herrn Bergrath Jenzsch, wonach derselbe die optische Zweiaxigkeit der Apatite und Idokrase bereits gefunden habe.

Zwar hat Herr Oberst von Kokscharoff meine Messung an den *Idokrasen* zu widerlegen versucht, worauf ich bis zur Zeit (wie in den meisten ähnlichen Fällen), geschwiegen. Er steht wohl gar in der Meinung, dass ich zu unvollkommene Krystalle angewendet hätte. Mit nichten. Meine Messungen an den Idokrasen habe ich nicht allein mit aller möglichen Genauigkeit und ausserordentlicher Vervielfältigung, sondern auch zum grössten Theile an Exemplaren, welche nichts zu wünschen übrig liessen, ausgeführt, wie z. B. an dem aus Piemont. Hier fand ich die Neigung gegen die Basis in folgender Weise: Eine Fläche = 152° 55′, zwei anliegende Flächen = 142° 50′, und die vierte der ersten opposit gelegen = 142° 47′. Herr v. Kokscharoff will *nur* den Winkel = 142° 46¾′ bei allen vier Flächen gefunden haben. Jene Unterschiede gehören freilich zu den zartesten, zu den schwierigsten, welche mir vorgekommen sind, und welche man überhaupt wohl zu bestimmen hat, besonders wenn man nur an einem Pole ausgebildete Krystalle hat, und perimetrische Messungen nicht möglich sind. Ich wusste, was für meinen Ruf auf dem Spiele stand, und würde, ohne *volle* Ueberzeugung, nicht mit diesem Gegenstande, wie auch mit

ähnlichen herausgegangen sein. Es wäre doch wahrlich auch *mehr als sonderbar* gewesen, solche Winkelverschiedenheiten *finden zu wollen*, und zwar an vielen Krystallen, aber an allen mit einer und derselben Art gestörter Symmetrie, welche ich weder erwartet noch gesucht hatte. Uebrigens masse ich mir über Idokrase, welche ich nicht untersucht habe, kein Urtheil an, warum sollte es nicht auch solche geben, welche symmetrischen Flächenbau besitzen? Aber die von mir asymmetrisch gefundenen werden, wenn sie durchsichtig sind, gewiss ohne Ausnahme optisch zweiaxig sein.

So viel ist gewiss, dass die optische Zweiaxigkeit tetragonaler und hexagonaler Substanzen bei absolut symmetrischer Lage der pyramidalen und rhomboëdrischen Flächen nicht existiren kann.

Mir ist es anders gegangen mit der Eigenthümlichkeit der Idokrase, als Hrn. v. Kokscharoff mit seinem *Klinochlor.* Ich hatte jene Körper ohne vorgefasste Meinung und *ganz unbefangen* beobachtet, und *viele Jahre später* wird in den Idokrasen die optische Zweiaxigkeit nachgewiesen. Herr v. Kokscharoff hingegen fand *erst* am Klinochlor bei hexagonaler Basis die terminalen Flächen in nur symmetrischer Lage, und, nachdem er erfahren, dass dieses Mineral *optisch zweiaxig* sei, findet er auch, mittelst neuer Messungen, mit noch beibehaltener hexagonaler Basis, die Lage der terminalen Flächen *asymmetrisch*, und zwar nun *unter bedeutenden Abweichungen von seinen früheren Messungen.* Diese zweite Arbeit ist aber allerdings eine sehr gute zu nennen. Jetzt wird er auch das Unrecht, welches er mir angethan, indem er meine Messungen an den Idokrasen verdächtigte, einsehen, dass bei diesen, welche optisch zweiaxig sind, der symmetrische Bau der pyramidalen Flächen nicht mehr in Anspruch genommen werden kann.

Ich habe ja auch viele Zirkone unbefangen untersucht und hier zwar verschiedene Winkel bei verschiedenen Specien gefunden, aber die Flächen eines Pyramidoëders zeigten stets gleiche Neigungen an ihren Polkanten, und wieder andere gleiche Neigungen gegen die prismatischen Flächen.

Zu rasch hat man übrigens den Klinochlor für hemirhombisch angesprochen, und wenn sich morgen an ihm das hexagonale Prisma fände, so würde er wieder für hexagonal erklärt werden, was er war, ist und bleiben wird. Er verhält sich ja ganz wie die beiden obengenannten Apatite, an denen freilich nur Differenzen bis zu fünfzehn Minuten vorkommen. Man wird sich wohl überzeugen, dass die Figur der Basis oder der Winkel des Prisma über die Art des Krystallisationssystems bei den asymmetrischen Substanzen entscheidet. Das Fehlen der prismatischen Flächen ist ohne eine wesentliche Bedeutung; hat man doch, meines Wissens, an den Scheelspäthen auch noch kein Prisma beobachtet. Es lässt sich mit Sicherheit erwarten, dass nicht blos der Klinochlor, sondern auch die anderen Glimmer, die Astrite, a. a. O. p. 375, welche sonst für optisch zweiaxige galten, aber sehr schwach optisch zweiaxig sind und desshalb auch *nahezu* optisch einaxig genannt werden, den hexagonalen Systemen angehörig bleiben.

Nun werden auch meine viel bezweifelten Messungen an den *Turmalinen* zur Anerkennung gelangen, welche so manchem unbequem waren und sind. Hier will ich aber bemerken, dass meine Winkelangaben von *Turmalinus hystaticus*, a. a. O. p. 698, dem rothen Turmalin aus Sibirien, möglicher Weise eine wesentliche Correctur erfahren könnten, wegen Mangels zum Messen tauglicher Krystalle. Für die übrigen Turmaline hatte ich theils gute, theils ausgezeichnete Exemplare. Uebrigens kommen ja einige Male in den Neigungen der rhomboëderähnlichen Flächen Differenzen bis zu mehr als 30 Minuten vor! Warum hat man nicht nachgemessen, um zu bestätigen oder zu widerlegen? Warum blieb man bei der unwahren Annahme, dass alle Turmaline ein symmetrisches Rhomboëder zur Primärform hätten? Bis auf $\frac{1}{4}$ Grad Genauigkeit kann man ja bei guter Qualification der Krystalle schon mit dem Anlegegoniometer messen. Gewiss, nächst der Unwahrheit, ist die Bequemlichkeit die ärgste Feindin des Fortschrittes in den Wissenschaften.

Die wesentlichen krystallographischen Verschiedenheiten gehen noch weiter.

Vor sehr vielen Jahren schon beobachtete ich, dass die vier Flächen eines *Anataskrystalls* an einem Pole *viererlei Neigungen* gegen die tetragonale Basis hatten. Ein sachverständiger Freund machte mir damals glauben, dass ich eine Fläche als Basis angesehen, welche wohl nur eine eines äusserst stumpfen Pyramidoëders sei. Leider gab ichs kopfschüttelnd zu und verwarf zu früh die Messungen, welche nicht unbedeutende Differenzen geboten hatten, die Winkelaufzeichnungen davon sind mir aber verloren gegangen. Der höchste Baumeister der Welten konnte jedoch beim Bau der Krystallenwelt kein Gesetz vergessen haben, welches zur Vollständigkeit und Harmonie des Ganzen gehört. Ich habe nun die Beobachtungen wiederholt aufgenommen, und heute kann ich wenigstens die Versicherung geben, dass am Anatas viererlei Neigungen der pyramidalen Flächen gegen die Basis stattfinden, welche alle zusammen um vierunddreissig Minuten abweichen und ein Tetraploëder geben. Diese Beobachtungen sind jedoch nicht geschlossen, und müssen noch vervielfältigt werden, um die letzte Genauigkeit zu erreichen. Und so muss denn auch der *Anatas optisch zweiaxig* sein. Leider zersprang ein Krystall, welchen ich desshalb schleifen lassen wollte, dem Künstler in viele Splitter.

Uebrigens glaube ich aus gewissen Beobachtungen entnehmen zu dürfen, dass die *Scheelspäthe*, *Pyramidites hystaticus* und *Pyramidites macrotypicus*, a. a. O. p. 266 u. 268, ebenfalls asymmetrische Lage ihrer pyramidalen Flächen haben und folglich optische Zweiaxigkeit zeigen werden.

Von hexagonalen Mineralien werden, in Analogie gewisser Beobachtungen, folgende zu den krystallographisch asymmetrischen und, insofern sie durchsichtig sind, zu den optisch zweiaxigen gehören. Zunächst der *Dioptas*, von welchem ich es bestimmt voraussetzen möchte, dass seine Primärform in ein Rhomboëderzweidrittel und in ein Rhomboëderdrittel zerfallen werde. Ich selbst habe vor langer Zeit jene bestimmt, aber nur einen Polkanten-

winkel gemessen. Sodann dürfte sich der *Haydenit* ähnlich verhalten. Man hält denselben für einen *Chabasit*, und so sieht er auch auf den ersten flüchtigen Blick aus; aber bekanntlich weichen, nach Levy, die Neigungen seiner rhomboëdrischen Flächen an den Polkanten um Grade ab. Es wird sehr wahrscheinlich, dass er hexagonal sei und entweder ein rhomboëderähnliches Diploëder oder Triploëder zur Primärform habe. Der verstorbene Bergrath Schüler hatte diess Mineral hier in Freiberg gemessen, und die Polkanten von dreierlei Winkeln gefunden. Schüler wollte diess bekannt geben, aber ich zweifle, dass es geschehen. Vielleicht, dass auch andere Chabasite asymmetrisch und optisch zweiaxig sind. — Es wäre selbst möglich, dass an dem *Magnetkiese* eine asymmetrische Lage der primär-pyramidalen Flächen existire. Zu dieser Vermuthung liegt mir aber freilich kein anderer Grund vor, als sein magnetisches Verhalten. Die hiesige methodische Sammlung verdankt Herrn Obereinfahrer H. Müller einen grossen Magnetkieskrystall aus Norwegen, ein über einen Zoll hohes hexagonales Prisma mit dem einen Zoll breiten basischen Flächenpaare. Dieser hat in ausgezeichnetster Weise *eine magnetische Axe*, aber sie geht nicht, wie ich erwartet hatte, der Hauptaxe parallel, sondern steht ganz oder ziemlich horizontal und zwar senkrecht oder wenig davon abweichend, auf zwei parallelen prismatischen Flächen. Dass mit bevorzugten krystallographischen Axen auch magnetische Axen harmoniren, wird sich späterhin beweisen lassen.

Wenn man die vielen Specien, welche ich bei Idokrasen, Turmalinen, Apatiten und Titaniten und anderen Mineralien, nach meiner Ansicht, krystallographisch unterscheiden musste, nun optisch näher und besser kennen lernen wird, so dürften sie sich auch durch die Verschiedenheit der Winkel, welche die zwei optischen Axen machen, noch weiter bestätigen und fixiren lassen. Von den Apatiten, welche ich genau messen konnte, verhalten sich hierin bereits *Pollachites galacticus* und *Pollachites haplotypicus* auffallend verschieden. Und so wird noch Vieles

zur allgemeinen Anerkennung gelangen, wenn ich es auch, jetzt ein alter Mann, nicht mehr erleben werde.

Die wesentlich verschiedenen Gesetze in den Neigungsverhältnissen der Flächen an den Krystallen sind mit den angeführten Beispielen noch nicht erschöpft. Auch tesserale Mineralien zeigen besondere Gesetze.

Es ist bekannt, ich fand an dem *Melanit*, *Granatus Melanites*, a. a. O. p. 637, vom spec. Gew. = 3,777, und an dem *Almandin*, *Granatus Almandinus*, a. a. O. p. 644, vom spec. Gew. = 4,119, ganz constante Abweichungen, so dass das *deltoide Ikositessaraëder* (Leuzitform) nicht eine einfache Gestalt ist, sondern eine *Combination* aus einem stumpfen *tetragonalen Pyramidoëder* und aus einem spitzen *ditetragonalen Pyramidoëder*. Die Messungen ergaben nämlich, dass die Neigungen an 16 Hauptkanten denselben Winkel = 131° 48′ hatten, welchen die Berechnung nach der Formel $\frac{1}{2}$ J = 131° 48′ 36″ lehrt. Aber die 8 übrigen Kanten an zwei diametral gegenüberliegenden vierkantigen Ecken zeigten, unter sich wieder gleichmässig, Winkel von 131° 54′, also eine Abweichung von sechs Minuten. Um so viel ist das tetragonale Pyramidoëder stumpfer, als es sein würde, wenn es der Ableitung von $\frac{1}{2}$ J entsprechen sollte. Dieses stumpfere Pyramidoëder, welches ich fortan mit P bezeichnen werde, ist die *speciale Primärform*, während D das rhombische Dodekaëder die *generale Primärform der Granate* bleibt. Am *Grossular*, *Granatus Grossularis*, a. a. O. p. 635, fand sich zwar eine grössere Neigungsdifferenz, allein ich konnte über keinen *ganz* brauchbaren Krystall verfügen, um das Verhalten zur Entscheidung zu bringen. Wohl darf ich die Frage aufwerfen, wer hat sich jemals die Mühe genommen, einen Granatkrystall dieser Form vierundzwanzig Mal nach den Hauptkanten zu centriren und durchzumessen? Hat man doch die viel leichtere Mühe gescheut, die Primärform eines Turmalins drei Mal an ihren Polkanten zu centriren und zu messen.

Nachdem nun die neuest aufgefundenen, oben besprochenen, optischen Erscheinungen meine Messungen so schön gerechtfertigt haben, schloss ich daraus, dass, da die tesserale Symmetrie an den gemessenen und abwei-

chend gefundenen Granatkrystallen gestört ist und *eine tetragonale Axe als eine Hauptaxe* erscheint, die auch *zugleich eine optische Axe* sein müsse, welche der bevorzugten krystallographischen entspricht. In der Sitzung des Freiberger bergmännischen Vereins am 17. Januar a. c. sprach ich diese Ansicht mit voller Ueberzeugung aus. Für den undurchsichtigen Melanit liess sich hierin nichts thun. Als aber Herr Bergrath Reich und ich am 22. Januar geschliffene Granate des Werner'schen Museums darauf prüften, war ich so glücklich, zuerst ein Exemplar zu finden, welches sich entschieden und ausgezeichnet *optisch einaxig* zeigte. Dieses Stück hat das spec. Gew. = 4,152, mithin wenig abweichend von den gemessenen Krystallen. Wir haben uns aber überzeugt, dass es auch rothe Granaten giebt, welche keine optische Axe haben. So z. B. der Granat, welcher das höchste spec. Gew. von 4,20 bis 4,27 erreicht, und nach Herrn Prof. Rammelsberg so ungemein reich an Manganoxydul ist. Dahin gehört auch der schöne hyacintrothe und durchsichtige aus den Granitdrusen der Insel Elba, welcher sich optisch isotrop verhält. Dieser schwerste Granat muss als *Granatus manganosus* vom Almandin specifisch getrennt werden. Es darf übrigens nicht befremden, dass in einem Genus Specien von wesentlich verschiedenen Abtheilungen eines alten Krystallationssystems auftreten. Man erinnere sich nur an einige Felsite, als Adular und Pegmatolith, welche orthoklastisch, so wie Tetartin, Labrador und Periklin, welche plagioklastisch sind. Wer dürfte geahnt haben, dass es unter den so bekannten Topasen auch wenigstens eine Specie giebt, welche hemiëdrisch ist. Und doch ist dem so.

Herrn Dr. Krantz bin ich zu ganz besonderem Danke verpflichtet, dass er mir durchsichtige Granaten aus Piemont und aus Ostindien verehrte. An dem Hessonit, *Granatus Hessonites*, a. a. O. p. 636, von Ala in Piemont, fand ich schon vor diesem Empfange, dass er *optisch einaxig* sei. Die schönen Krystalle desselben werde ich nun auf ihre Anisometrie prüfen. Und wie ich von dieser bereits auf die optische Einaxigkeit geschlossen hatte, so

darf nun auch mit voller Sicherheit auf jene geschlossen werden.

Es blieb noch zu entscheiden, dass die *optisch einaxigen Granate diese ihre Eigenschaft in Einer tetragonalen Axe* besitzen. Aus einem Hessonit-Krystalle liess ich nun, von dem gewissenhaften Herrn Bergmechanicus Lingke, nach den 24 Kanten, welche bei der erwähnten Krystallisation in drei senkrecht auf einanderstehenden Ebenen liegen, ein *Hexaëder* schleifen, und siehe da, die *optische Einaxigkeit trat senkrecht auf Ein paralleles Paar hexaëdrischer Flächen deutlich hervor.* Der Schliff war nicht ganz richtig und desshalb das Kreuz undeutlich, jedoch die doppelte Strahlenbrechung bleibt unzweifelhaft. Ich lasse nun noch aus einem Almandin-Krystall ein ähnliches Hexaëder schleifen.

Es ist schliesslich längst bekannt, dass ich an dem *Eisenkies* und an dem *Kobaltin* ein besonderes Krystallisations-Gesetz aufgefunden habe, wonach demnächst das *domatische Dodekaëder in eine Combination von zwei Rhomboëdern* zu zerlegen ist, während Hexaëder und Oktaëder in ihren Eigenthümlichkeiten beharren. Natürlicher Weise müssen sich alle anderen zweierlei- und dreierleikantige Gestalten ähnlich verhalten und in monoaxe Gestalten zerlegt werden. Nie fand ich bei diesen Mineralien die Neigung zweier auf die hexaëdrischen Kanten schief aufgesetzten Abstumpfungsflächen gegen eine hexaëdrische gleich. Man kann sich selbst bei der zum Theil sehr kleinen Winkeldifferenz von der Beständigkeit dieser Erscheinung bald überzeugen, freilich aber nur an ausgezeichneten Krystallen und bei der grössten Genauigkeit des Centrirens und Messens.

Von den *Eisenkiesen* dienten mir besonders Krystalle von Kongsberg in Norwegen (mit Kalkspath vorkommend), Traversella in Piemont, Schemnitz in Ungarn (auf Bleiglanz- und Zinkblende-Drusen) und von Mautern in Steiermark (im Talkschiefer vorkommend). Der Unterschied in den Neigungen der Flächen eines scheinbaren domatischen Dodekaëders beträgt an solchen Krystallen nur vier Minuten. Bei dem *Kobaltin* von Skutterud in Norwegen und von Tunaberg in Schweden über acht Minuten. Diese

Thatsachen sind es, welche zwar bis jetzt in den Mineralogien ignorirt wurden, aber auch keinen Widerspruch erfahren haben. Von dem Herrn Bergmeister Websky (kein Schüler von mir) wurden sie jedoch bestätigt. Er fand dort die Differenz fünf und hier zehn Minuten, und hatte die Güte, mir seine Beobachtungen zu überlassen, was ich hiermit dankbarlichst bekenne.

Dabei ist insofern eine Aehnlichkeit mit dem Verhalten der obenangeführten Granate, als das *spitze Rhomboëder* — den Krystall in der bevorzugten Axe aufrecht gestellt — der Formel $\frac{\frac{1}{2}J'}{2}$ genau entspricht, während das *stumpfe Rhomboëder* noch *stumpfer* ist, als es sein würde, wenn es derselben Formel zugehörig angesehen werden dürfte. Diese Pyrite haben also *Eine* der vier hexagonalen Axen als eine *Hauptaxe*. Während das *Hexaëder* als *generale Primärform* bei dem Genus, welches ich *Marcasites* nenne, und wohin ich alle tesseral krystallisirte Pyrite zähle, ferner anzusehen ist, wird nun bei denjenigen Specien, welche kein domatisches Dodekaëder, sondern jene Combination aus zwei Rhomboëdern besitzen, das *stumpfere Rhomboëder*, künftig mit R zu bezeichnen, als *speciale Primärform* angesehen werden müssen. Es kann aber sein, ja es ist mir sogar wahrscheinlich, dass bei anderen Specien, vielleicht bei Gersdorfit, das domatische Dodekaëder in Wahrheit existire; bei dem Hauerit, welcher jedoch nicht zu jenem Genus gerechnet werden kann, erwarte ich diess sogar voll Vertrauen. In einem solchen Falle ist eine speciale Primärform nicht zu erwähnen, weil sie nicht existirt.

Könnten Eisenkies und Kobaltin durchsichtig sein, so würden sie mit optischer Einaxigkeit, und zwar in ihrer bevorzugten hexagonalen Axe, befunden werden. So urtheilend ward ich daran erinnert, dass ja Herr David Brewster schon vor 41 Jahren den *Borazit als in Einer hexagonalen Axe optisch einaxig* erkannt hatte. Es wurde mir nun höchst wahrscheinlich, dass die Gestalt bei dem Borazit, welche bisher für das tetraëderkantige Dodekaëder gehalten worden, keine einfache Gestalt, sondern eine

Combination aus monoaxen Gestalten sei. Diese Erwartung sprach ich in der oben erwähnten Sitzung am 17. Januar auf das Bestimmteste aus. Die seitdem an drei ziemlich klaren Krystallen vorgenommenen Messungen liessen eine ausgezeichnete Bestätigung resultiren. Zuvörderst gaben Hexaëder, rhombisches Dodekaëder und Tetraëder die ihnen zukommenden Winkel. Dann fand ich aber die Neigungen der Flächen des sein sollenden tetraëderkantigen Dodekaëder gegen die hexaëdrischen Flächen an dreikantigen Ecken der Formel $\frac{\frac{1}{2}J}{2}$ genau entsprechend, aber an der vierten dreikantigen Ecke wesentlich verschieden. Während dort die Neigung der Flächen 144° 44′ betrug (die Berechnung lehrt, dass dieselbe 144° 44′ 8″ betragen muss), ergab sich die Neigung an der vierten dreikantigen Ecke = 144° 17′, also mit einer Differenz von 27 Minuten. Die Krystalle boten für die Messungen gar keine Schwierigkeiten dar.

Hiernach nun zerfällt die gemessene Gestalt, ihre bevorzugte hexagonale Axe aufrecht gestellt, in ein *spitzes hemimorphes Skalenoëder*, in ein *trigonales Prisma* (diese beiden Gestalten von den Abmessungen, welche dem $\frac{\frac{1}{2}J}{2}$ entsprechen) und in ein *stumpfes hemimorphes Rhomboëder*, welches wir künftig mit R bezeichnen wollen. Und wieder ist diese letztere Gestalt eine stumpfere, als sie sein würde, wenn sie dem $\frac{\frac{1}{2}J}{2}$ zugehörte.

Die Gestalten des hemimorphen Skalenoëders und des trigonalen Prisma (letzteres erinnert unwillkürlich an dieselbe Gestalt des Turmalins) umlagern also an drei Polen ihre drei hexagonalen Axen so, wie die Formel es vorschreibt und es bilden $\frac{9}{24} = \frac{3}{8}$ der Flächen des dazu gehörigen deltoiden Ikositessaraëders, das beinahe hemimorphe R, hingegen $\frac{3}{24} = \frac{1}{8}$ gleichsam eines andern deltoiden Ikositessaraëders. Man *muss in diesem Falle* die Gestalten so aufrichten, wie sie eben betrachtet wurden, und nun kann man das *Hexaëder* oder das Rhomboëder des rhombischen Dodekaëders als *generale Primärform*, und das

R als die *speciale Primärform* betrachten. Der Krystallograph muss künftig bei dem Borazit (wie bei den obigen Pyriten) *Eine hexagonale Axe als Hauptaxe* nehmen.

Es entspricht übrigens die Gestalt R einem einfachen Ableitungswerthe. Aus dem gefundenen Winkel geht hervor, dass die Neigung ihrer Flächen gegen die Hauptaxe 70° 59′ beträgt. Setzen wir die Hauptaxe eines entsprechenden Rhomboëders nach der Formel $\frac{\frac{1}{2}J}{2} = 1$, so erhalten wir aus $\frac{39}{40}$ die Neigungung der Flächen gegen die Hauptaxe = 70° 58′ 10″, und also den zu 144° 17′ gefundenen Winkel, nach der Berechnung = 144° 17′ 2″. Leiten wir R aus dem Rhomboëder des rhombischen Dodekaëders ab, so erhalten wir den Coëfficient $\frac{39}{80}$ und aus dem Hexaëder $\frac{39}{160}$. Die Neigung der Flächen an den Polkanten des R berechnet sich nun weiter auf 147° 12′ 46″

und diese beträgt bei $\frac{\frac{1}{2}J}{2}$ 146° 26′ 33″

0° 46′ 13″

giebt also eine sehr bedeutende Differenz, welche man bei einem Krystalle von der Grösse eines Fingerglieds (wie man ihn freilich vom Borazit zur Zeit noch nicht hat), an welchem R deutlich mit ausgebildet erschien, schon mit dem Anlege-Goniometer bequem finden könnte. Und dieser Gestalt R wegen ist der *Borazit krystallographisch* und *optisch einaxig*. Also 41 Jahre lang lag die Krystallisation des Borazits in den Banden der vorgefassten Meinung, er müsse isometrisch sein. Diesen Vorwurf mache ich nicht blos Anderen, ich mache ihn mir selbst mit, obgleich nun endlich die alte Schuld abgetragen ist.

Wenn die tesseralen Formen mit dem symmetrisch tetragonalen und mit dem symmetrisch hexagonalen Systeme weiter verglichen werden, so fehlen uns dort noch gewisse Unterabtheilungen. Die tetragonisirten Granate entsprechen der holoëdrischen Abtheilung des tetragonalen Systems. Sollte es aber auch nicht ein Mineral geben, ebenfalls tetragonisirt tesseral, was man aber bisher für klinohemiedrisch tesseral gehalten hat? Mir ist

sehr wahrscheinlich, dass sich unter den folgenden Mineralien, Kupferblende, Tennantit, Fahlerze, Schwarzerze und Freiberger krystallisirtem Weissgilterz, welche ich alle zusammen unter dem Namen *Clinoëdrites* in ein Genus vereinige, eine Specie oder einige Specien von einer andern Art der Symmetrie finden lassen möchten, als die bis jetzt angenommene war. Doch kann sich's auch anders verhalten. Es sind ferner Pharmakosiderit, Helvin und Eulytin auf ihre zweierleikantigen Gestalten zu prüfen, und es wird schon das Fehlende gefunden werden.

Ferner dürfte nur das hexaëderkantige Ikositessaraëder $\frac{1}{3}$J' (die holoëdrische Gestalt zu dem domatischen Dodekaëder) auf Eine hexagonale Axe aufrecht gestellt, in zwei hexagonale Pyramidoëder zu zerlegen sein. Fände sich dieser Fall durch wesentliche Winkel-Differenz gerechtfertigt, so wäre damit eine Analogie des hexagonisirten tesseralen Systems mit der holoëdrischen Abtheilung des symmetrisch hexagonalen Systems nachgewiesen. Man sollte darauf den Perowskit, ja vielleicht auch den Flussspath prüfen. Könnte es nicht auch bei diesem Mineral, von welchem man in den Sammlungen vielleicht 100 verschiedene Fundorte nachweisen kann, verschiedene Specien geben? Habe ich doch die specifischen Gewichte von 3,017 bis 3,324 ausgedehnt gefunden. Und wenn auch der meiste Flussspath optisch isotrop ist, könnte es nicht auch einen optisch einaxigen geben? Wer kann sich rühmen, viele krystallographische oder optische Untersuchungen mit Flussspäthen vorgenommen zu haben?

Wenn wir die wesentlichen mathematischen Verschiedenheiten, welche hier aufgezählt wurden und nur zum Theil zart ausgeprägt erscheinen, zum Anhalten nehmen, die Zahl der Krystallisations-Systeme zu bestimmen, wie man ja bei dem alten rhombischen Systeme hiernach vier Systeme bereits unterscheidet, so kommen wir auf die Zahl von *dreizehn Krystallisations-Systemen*, welche in vier Gruppen nach den vier alten vertheilt sind.

I. Gruppe. — *Tesserale Systeme.*

A. *Isometrisch tesserales.* Ohne optische Axe. Spinell.

B. Anisometrisch tesserale. Optisch einaxig.

1) *Tetragonisirt tesserales.* Einige Granate.

2) *Hexagonisirt tesserales.* Borazit. Eisenkies. Kobaltin.

II. Gruppe. — *Tetragonale Systeme.*

A. *Symmetrisch tetragonales.* Optisch einaxig. Zirkon. Rutil.

B. Asymmetrisch tetragonale. Optisch zweiaxig.

1) *Monasymmetrisch tetragonales.* Idokrase.

2) *Diasymmetrisch tetragonales.* Anatas.

III. Gruppe. — *Hexagonale Systeme.*

A. *Symmetrisch hexagonales.* Optisch einaxig. Karbonite. Quarz. Beryll.

B. Asymmetrisch hexagonale. Optisch zweiaxig.

1) *Monasymmetrisch hexagonales.* Einige Apatite. Klinochlor und andere Astrite. *Turmalinus amphibolicus*, *T. ferrosus*, a. a. O. S. 704 und 706.

2) Diasymmetrisch hexagonales. *Turmalinus hystaticus*, *T. dichromaticus*, *T. medius*, *T. calaminus*, a. a. O. S. 698, 700, 703, 704.

IV. Gruppe. — *Heterogonale* oder *rhombische Systeme.* Optisch zweiaxig.

A. Holoprismatische.

1) *Symmetrisch heterogonales.* Anhydrit. Aragone. Kymophan.

2) *Monasymmetrisch heterogonales.* Eisenvitriol. Kupferlasur. Epidote. Pyroxene. Amphibole.

B. Hemiprismatische.

1) *Diasymmetrisch heterogonales.* Adular. Pegmatolith.

2) *Triasymmetrisch heterogonales.* Periklin. Mikroklin. Tetartin. Axinit.

In jeder dieser vier Gruppen behält man die Grenz*gestalten* wie sonst. In der ersten Hexaëder, Oktaëder

(Tetraëder eingerechnet) und rhombisches Dodekaëder. In der zweiten basisches Flächenpaar und die beiden um 45° divergenten Prismen. In der dritten basisches Flächenpaar und die beiden um 30° divergenten Prismen. In der vierten die Flächenpaare zur Basis, Makrodiagonale und Brachydiagonale. Uebrigens nehme ich jede Basis horizontal, jedes Prisma vertical. Bei den Asymmetrien werden die verschiedenen Gestalten nach ihren verschiedenen Axenlängen betrachtet.

In den monoaxen Systemen müssen noch andere Verhältnisse, welche bekannt genug sind, zu weiteren Unterabtheilungen in Anwendung kommen. Alles dieses und noch viel mehr soll in einem demnächst besonders erscheinenden und ausführlichen Werke dargelegt werden. Auf die Analogien der krystallographischen Erscheinungen mit den optischen, elektrischen und magnetischen, für welche letztere Herr Bergrath Reich einen sehr werthvollen Beitrag bereits freundlichst geboten hat, wird vorzügliche Rücksicht genommen.

Zu den sieben bekannten Krystallisations-Systemen sind also sechs neue hinzuzufügen. Auch sind dadurch alle Systeme einander näher gebracht. Nichts ist dabei gewagt, denn alles beruht auf unzweifelhaften Thatsachen. Wer seit länger als 40 Jahren den Gebrauch der wissenschaftlichen Hülfsmittel immer besser und besser kennen gelernt, wer mit möglichster Sorgfalt zwischen 12000 und 13000 Winkel am Reflexions-Goniometer gemessen und über 4000 Bestimmungen der specifischen Gewichte ausgeführt hat, dabei sich nur zum kleinern Theile mit unausgezeichneten Exemplaren begnügen und plagen musste, der soll *Selbstvertrauen* besitzen. Die neuaufgeschlossenen Systeme haben vielleicht mit einem gewissen Zunft- und Innungszwang zu kämpfen, aber ihre Wahrheit wird, dessen bin ich gewiss, durch Bestätigungen zu bleibender Anerkennung dann errungen sein, wenn ich dankbar im Schoose der Erde selbst zu Erde geworden. Sie sind ewige Gesetze des Ewigen!

Freiberg, am 19. Februar 1860.

Heute konnte ich den *Dioptas* in einer kleinen 1 Millimeter dicken Platte, aus einem durchsichtigen Krystalle senkrecht auf die Hauptaxe geschliffen, mit dem schon so vielen Aufschluss gebracht habenden Amici'schen Instrumente prüfen, und zu grosser Satisfaction besitzt er die *optische Zweiaxigkeit ganz ausgezeichnet.* Ich schätze den Winkel der optischen Axen auf 4°. Es kann desshalb der *Dioptas kein Rhomboëder* zu seiner Primärform, sondern er muss ein rhomboëderähnliches Diploëder (oder Triploëder) haben. Ich darf hoffen, darüber selbst noch durch Messungen den nöthigen Aufschluss bringen zu können.

Da die in der Hauptschrift näher zu entwickelnden Gründe der Analogie, welche für die Asymmetrie und optische Zweiaxigkeit des Dioptas's sprachen, dieselben auch für die Scheelspäthe, *Pyramidites hystaticus* und *Pyramidites macrotypicus*, a. a. O. S. 255 bis 269, sind, so erwarte ich nun auf das Bestimmteste, es werde sich der asymmetrische Bau ihrer Flächen und somit, wenn man durchsichtige Krystalle davon erlangen könnte, ihre optische Zweiaxigkeit nachweisen lassen.

II.

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Königsberg.

I. Beiträge zur Kenntniss der Ceroxydulverbindungen.

Von

C. Czudnowicz.

In neuerer Zeit sind mehrfach Verbindungen des Ceroxydul beschrieben worden, und durch die Arbeiten von Rammelsberg und von Holzmann über diesen Gegenstand hat es sich herausgestellt, dass das Ceroxydoxydul

mit Säuren Salze von ganz ungewöhnlicher Constitution bildet, welche von frühern Forschern als reine Cersesquioxydulsalze angesprochen worden sind. Die noch theils sehr mangelhaften, theils sich sehr widersprechenden Angaben älterer Untersuchungen über die Ceroxydulsalze, liessen eine Ergänzung derselben wünschenswerth erscheinen.

Als Material für die reinen Cerverbindungen diente schwedischer Cerit, aus welchem nach den üblichen Methoden die Oxyde des Cer, Lanthan und Didym ausgezogen wurden, worauf nach Bunsen's Verfahren (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 40 oder dies. Journ. LXXIII, 200) das Cer von den ihm verwandten Metallen abgeschieden werden sollte. Da aber bei Anwendung dieser Methode nur sehr wenig basisches Ceroxydoxydulsalz erhalten wurde und das meiste Cer in Lösung blieb, so wurde das Verfahren in folgender Art modificirt. Die Krystalle des Nitrates von Ceroxydoxydul mit LaO, DiO und MgO wurden in nicht zu grosser Menge vorsichtig auf dem Sandbade unter beständigem Umrühren (bei einer Hitze von etwa 250—300°) erhitzt. Das Salz schmilzt zuerst in seinem Krystallwasser und lässt dieses entweichen; später tritt Zersetzung ein, wobei das Salz anfangs salpetrige und Salpetersäure entwickelt, eine milchige Masse bildet und dann nur Salpetersäure abgiebt. Das Erhitzen unter beständigem Umrühren wurde so lange fortgesetzt, bis sich am Boden der Schale anfing braunes Oxyd abzusetzen. Die darauf erkaltete Masse wurde mit viel kochendem Wasser, und alsdann mit Wasser welches schwach mit Salpetersäure angesäuert war, behandelt. Es schied sich hierbei eine reichliche Menge basisch salpetersaures Ceroxydoxydul aus, welches durch Decantiren gereinigt wurde. Die bei diesem Verfahren erhaltenen Laugen wurden abermals zur Krystallisation verdampft und die Krystalle wieder der oben beschriebenen Behandlung unterworfen, wobei noch einiges basisches Cersalz gewonnen wurde. Die nun aus den Laugen erhaltenen Krystalle von lichtamethystener Farbe gaben bei erneuter Wiederholung dieses Verfahrens kein basisches Cersalz mehr ab. Da die Gegenwart der Magnesia nicht die Oxydation des Ceroxyduls zu Ceroxyd be-

wirkt und die gänzliche Entfernung desselben zur Gewinnung reinen Lanthanoxyds schwer ist, so wurde ihre Anwendung bei späteren Abscheidungen des Cers ganz umgangen und nach der ältern Methode von Hermann (dies. Journ. XXX, 184) verfahren, welche auf der Bildung des basisch-schwefelsauren Ceroxydoxyduls beruht und auch in neuester Zeit von Rammelsberg (Pogg. Ann. CVIII, 435) benutzt worden ist.

Das basische Ceroxydoxydulsalz wurde mit Hülfe concentrirter Schwefelsäure gelöst, und, um schwefelsaures Ceroxydul zu erhalten, mit schwefliger Säure oder Alkohol reducirt. Die stark schwefelsaure Lösung des Ceroxydoxyduls liefert zwei Salze, wie schon Rammelsberg gefunden hat (Ber. d. Berl. Acad. X, 59 und Pogg. Ann. CVIII, 40). Als mir die bezügliche Abhandlung zu Gesicht kam, war ich gerade mit der Bestimmung des wohl krystallisirten in hexagonalen Prismen mit gerader Endfläche auftretenden Salzes beschäftigt. Zwei übereinstimmende Analysen ergaben mir Zahlen, welche mit der von Rammelsberg aufgestellten Formel $(3\dot{Ce}\dddot{S} + \ddot{\overline{Ce}}\dddot{S}_2) + 18$ aq. gut übereinkommen, nämlich in 100 Th.:

$\dddot{S}$ 36,587
$\dot{Ce}$ 38,205 = 38,337 $\dot{Ce}\ddot{\overline{Ce}}$
$\dot{H}$ —

und da Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Salzes schon sehr ausführlich von diesem Gelehrten beschrieben worden sind, so habe ich es unterlassen weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand anzustellen. Hierbei will ich jedoch erwähnen, dass aus einer Lösung, welche neben der Schwefelsäure auch etwas Salpetersäure enthielt, ein Mal dieses Salz in sternförmig gruppirten Nadeln anschoss, welche wie mit kleinen dunkelschwarzbraunen Körnern bestreut erschienen. Unter der Lupe zeigten dieselben deutliche, aber nicht näher erkennbare Krystalle, und an freier Luft verwitterten sie sehr bald, indem sie undurchsichtig gelb wurden. Indessen war ihre Menge zu gering und die Trennung von dem andern Salze zu schwer, als dass eine Analyse hätte gemacht werden

können. Ich vermuthe, dass dieses Salz schwefelsaures Ceroxyd gewesen sein mag.

Schwefelsaures Ceroxydul. Obgleich dieses Salz von allen Ceroxydulverbindungen am längsten bekannt ist, da es aus dem Ceroxydoxydul oder einem basischen Ceroxydoxydulsalze leicht durch Behandlung mit Schwefelsäure und einem Reductionsmittel in krystallisirter Form zu erhalten ist, so sind doch die Angaben über seine Eigenschaften, Krystallform und Zusammensetzung sehr verschieden. Nach Marignac (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVIII, 214 aus *Archives des sciences phys. et nat.* VIII, 265) krystallisirt es mit der Formel $\dot{\mathrm{Ce}}\dddot{\mathrm{S}}+3$ aq. als rhombisches Octaëder, mit Flächen, die an den Endecken unter 114° 11′ und 111′ 10° zusammenstossen; häufig sollen sich auch spitzere Octaëder mit den entsprechenden Winkeln von 99° 48′ und 95° 48′ finden. Dagegen hat Marx (Schweigger LII, 481) eine andere Krystallform angegeben, nämlich eine rhombische Säule mit 2 abgestumpften Seitenkanten und 2 Endflächen, welche die beiden andern Seitenkanten der Säule zuschärfen. Hermann (dies. Journ. XXX, 184) beschreibt das Salz als krystallisirend in büschelförmig gruppirten geschobenen vierseitigen Prismen mit 2 auf die stumpfe Seitenkante gesetzten Flächen zugeschärft; er giebt ihm die Formel $\dot{\mathrm{Ce}}\dddot{\mathrm{S}}+2$ aq. und führt an, dass die Krystalle, aus der Flüssigkeit genommen, schnell trübe, undurchsichtig und weiss werden. Otto (dies. Journ. XI, 82, auch Pogg. Ann. 1837 No. 3) führt ein Salz $2\dot{\mathrm{Ce}}\dddot{\mathrm{S}}+3$ aq. an, welches beim Sieden einer Lösung sich ausscheidet und beim Erkalten derselben sich wieder löst und ein zweites Salz $\dot{\mathrm{Ce}}\dddot{\mathrm{S}}+3$ aq., welches beim Abdampfen in gelinder Wärme, oder durch Fällen mit Alkohol gebildet wird. Endlich Beringer (Ann. Chem. u. Pharm. XLII, 134) fand, dass das $\dot{\mathrm{Ce}}\dddot{\mathrm{S}}$ in zwei verschiedenen Formen krystallisirt, jenachdem freiwillig oder rasch verdunstet wird; er fand auch, wie Otto, dass das Salz in der Wärme mit ½ Atom, in der Kälte mit 3 Atom Wasser krystallisirt.

Nach meinen Beobachtungen giebt es mindestens zwei verschiedene Salze. Das eine hat die Formel $\dot{\mathrm{Ce}}\dddot{\mathrm{S}}+3$ aq.

und schiesst in luftbeständigen, netzartig verwebten, 6seitigen Prismen, wie es scheint mit 6flächiger Zuspitzung an (wohl die von Marx beschriebene Form). Es krystallisirt aus möglichst concentrirter Lösung bei gelindem Abdampfen im Wasserbade, besonders von der Oberfläche sich abscheidend und auch bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure.

1) 0,736 Grm. lufttrocknes Salz, im Exsiccator krystallisirt, gaben über der kleinsten Flamme des Bunsenschen Brenners erhitzt 0,568 Grm. Rückstand, entsprechend einem Verlust von 22,826 p.C. Wasser. Das entwässerte Salz in Wasser gelöst, mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, lieferte nach dem Glühen des oxalsauren Ceroxyduls 0,3455 Ce_3O_4, entsprechend 44,734 p.C. CeO, die von dem Ceroxalat abfiltrirte Lösung mit HCl stark angesäuert mit BaCl versetzt gab 0,703 Grm. $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 32,829 p.C. SO_3.

2) 0,522 Grm. lufttrocknes Salz gab bei kaum erreichter Rothgluth 0,405 Grm., entsprechend 22,415 p.C. HO.

3) 0,362 Grm. dito gaben ebenso 0,282 Grm. = 22,099 p.C. HO.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.
CeO	54	44,63	44,734		
SO_3	40	33,06	32,829		
3HO	27	22,31	22,829	22,415	22,099.

Neben diesem Salze krystallisirt in der Wärme noch ein anderes Salz in büschelförmig verwachsenen Prismen des monoklinoëdrischen Systems, mit 2flächiger Zuspitzung, aufgesetzt auf die scharfe Seitenkante der Säule. Ueberhaupt zeigt dieses Salz genau die Eigenschaften, welche von Hermann beschrieben worden sind und wofür er die Formel $\dot{Ce}\dddot{S}+2$ aq. aufgestellt hat. Von der Mutterlauge befreit werden die sehr glänzenden und sehr zerbrechlichen Prismen bald unter den Händen undurchsichtig weiss; lässt man dagegen die Krystalle mit der warmen Mutterlauge erkalten, so zerfliessen die Krystalle zum grössten Theil. Dieses Salz scheint also dasselbe zu sein, welches Otto und Beringer als $2\dot{Ce}\dddot{S}+3$ aq. beschrieben haben. Um zur Bestimmung des Wassergehaltes das

Salz in glänzenden Krystallen zu erhalten, verfährt man am besten so, dass man eine nicht sehr concentrirte Lösung von $\dot{Ce}\dddot{S}$ im Wasserbade bis zur vollständigen Trockne verdampft, worauf man die Schale noch einige Minuten auf dem Wasserbade lässt, so dass die letzten Antheile von Feuchtigkeit entweichen können. Das Salz verliert bei dieser gelinden Wärme noch kein Wasser und die Krystalle erhalten sich dann sehr glänzend, auch sind sie dann weniger zerbrechlich und die einzelnen büschelförmigen Gruppen lassen sich vom Boden der Schale sehr gut loslösen. Bei noch nicht bis zur Rothgluth gesteigertem Erhitzen verliert das Salz unter Decrepitition alles Wasser.

1) 0,739 Grm. Substanz gaben nach gelindem Glühen einen Rückstand von 0,785 Grm., entsprechend 14,344 p.C. Wasser. Das entwässerte Salz gab bei derselben Behandlung wie oben 0,384 Grm. $Ce_3O_4 = 49,517$ p.C. CeO und 0,787 Grm. $\dot{Ba}\dddot{S} = 36,602$ p.C. SO_3.

2) 0,679 Grm. Substanz gaben nach gelindem Glühen 0,734 Grm. Rückstand = 13,844 p.C. HO.

3) 0,316 Grm. erlitten 0,042 Grm. Verlust = 12,291 p.C. HO.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel $3\dot{Ce}\dddot{S} + 5$ aq. überein.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.
3CeO	162	49,541	49,517		
$3SO_3$	120	36,697	36,602		
5HO	45	13,761	14,344	13,844	13,291.

Wird das Salz durch Abgiessen der warmen Mutterlauge erhalten, so werden die Krystalle, wie schon gesagt, sehr schnell undurchsichtig weiss, was seinen Grund in der Aufnahme von Wasser und in der Tendenz eine höher gewässerte Verbindung bilden zu wollen hat. Die Aenderung des Molekularzustandes giebt sich durch die grosse Zerbrechlichkeit der Krystalle zu erkennen, welche Eigenschaft den durchsichtig bleibenden Krystallen nicht zukommt. Mehrere Proben der undurchsichtig gewordenen Krystalle ergaben einen Wassergehalt, der zwischen 16

und 17 p. C. lag; also dasselbe Resultat, welches Hermann gefunden hat. Doch scheint hierbei die Wasseraufnahme nicht stehen zu bleiben, denn es wurden auch bei einigen Versuchen 19 p.C. HO gefunden.

Dieses Salz scheint ferner mit demjenigen identisch zu sein, welches Otto und Beringer durch Krystallisation in der Wärme erhielten und wofür sie die Formel $2\dot{Ce}\dddot{S} + 3$ aq, (12,558 p.C. HO) aufgestellt haben. Ich will es unentschieden sein lassen, ob diese Formel, oder die von mir angenommene die richtige sei. Im erstern Falle müsste dem von mir untersuchten Salze noch Decrepititionswasser angehaftet haben.

Schwefelsaures Ceroxydul-Kali. Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen sind schon von mehreren Chemikern beschrieben worden. Nach Hermann's Angabe (dies. Journ. XXX, 184) sollen drei verschiedene Salze entstehen, nämlich das Salz $\dot{Ce}\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S}$, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Ceroxydul mit einem grossen Ueberschuss von schwefelsaurem Kali behandelt; das Salz $3\dot{Ce}\dddot{S} + 2\dot{K}\dddot{S}$, wenn man concentrirte Lösungen von 1 Theil schwefelsaurem Ceroxydul und 2 Theilen schwefelsaurem Kali zusammengiesst; und endlich die Verbindung $2\dot{Ce}\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S}$, wenn man die Quantität des schwefelsauren Kali noch mehr vermindert und concentrirte Lösungen aus gleichen Theilen $\dot{Ce}\dddot{S}$ und $\dot{K}\dddot{S}$ zusammengiesst.

Es lässt sich nicht gut einsehen, weshalb sich diese drei verschiedenen Verbindungen nach der von Hermann angegebenen Art der Darstellung bilden sollen. Da sich nämlich das Aequivalent des $\dot{Ce}\dddot{S}$ zum Aequivalent des $\dot{K}\dddot{S} = 94:87$ verhält, leuchtet es ein, dass jedesmal ein Ueberschuss von $\dot{K}\dddot{S}$ angewendet worden ist, also nur das erste Salz $\dot{Ce}\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S}$ entstehen kann.

Um daher zu erfahren nach wie vielen Verhältnissen sich das $\dot{Ce}\dddot{S}$ mit dem $\dot{K}\dddot{S}$ verbindet, wurden folgende Versuche angestellt:

Die Lösungen aus gleichen Gewichtstheilen entwässertem $\dot{\mathrm{Ce}}\dddot{\mathrm{S}}$ und krystallisirtem $\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{S}}$ wurden mit einander vermischt. Nach einigen Augenblicken entstand ein weisser krystallinischer Niederschlag, welcher abfiltrirt, zwischen Fliesspapier gepresst und an der Luft getrocknet die Zusammensetzug $\dot{\mathrm{Ce}}\dddot{\mathrm{S}}+\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{S}}$ hatte. Das Filtrat gab bei gelindem Abdampfen und Erkaltenlassen ebenfalls noch eine geringe Menge dieses Salzes, worauf aus der Mutterlauge nur noch Krystalle von $\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{S}}$ anschossen.

A. *Das schwefelsaure Ceroxydul-Kali* $\dot{\mathrm{Ce}}\dddot{\mathrm{S}}+\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{S}}$ entsteht aus den beiden Salzen bei Anwendung einer vorwiegenden Menge Kalisulfat. Es ist im Wasser sehr schwer löslich, und es bedarf des Zusatzes einer geringen Menge Säure um eine vollständige Lösung zu erzielen. Die Analyse dieser Verbindung, sowie der folgenden Salze, wurde in der Art ausgeführt, dass das schwach geglühte Salz in mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst wurde, worauf das CeO mit oxalsaurem Ammoniak ausgefällt, abfiltrirt, nach dem Trocknen geglüht und als Ce_3O_4 bestimmt wurde. Aus dem Filtrat wurde, nachdem nochmals Salzsäure zugesetzt war, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt und als $\dot{\mathrm{Ba}}\dddot{\mathrm{S}}$ bestimmt. Die vom $\dot{\mathrm{Ba}}\dddot{\mathrm{S}}$ entfernte Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure von dem Ueberschuss des Chlorbaryums befreit und das Kali als schwefelsaures Salz unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln bestimmt. Der geglühte $\dot{\mathrm{Ba}}\dddot{\mathrm{S}}$ wurde jedesmal auf einen Gehalt von Aetzbaryt geprüft und wenn solcher, gebildet aus mitgefallenem Oxalat, vorhanden war, in der üblichen Art mit Salzsäure ausgezogen. Ebenso wurde das Ce_3O_4 auf Alkaligehalt geprüft und dieses durch Wasser, welches schwach mit Salzsäure angesäuert war, entfernt.

0,635 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° getrocknet 0,006 Grm. = 0,945 p.C. HO, und nach schwachem Glühen 0,014 Grm. = 2,205 p.C. HO. Das darauf gelöste Salz gab 0,196 Grm. Ce_3O_4 = 30,077 p.C. CeO, ferner

0,807 Grm. $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 44,664 p.C. SO_3, und 0,285 $\dot{K}\dddot{S}$ = 24,799 p.C. KO des geglühten Salzes.

	Atomgewicht.	Berechnet.	Gefunden.
CeO	54,00	29,8	30,077
KO	47,11	25,9	24,799
$2SO_3$	80,00	44,2	44,664
	181,11	99,9	99,540

Die 2 p.C. Wasser müssen wohl nur als hygroskopisches betrachtet werden.

B. *Das schwefelsaure Ceroxydul-Kali* $3\dot{Ce}\dddot{S}+\dot{K}\dddot{S}+2\dot{H}$ bildet sich, wenn man die Lösungen aus 1 Gewichtsth. entwässerten schwefelsauren Ceroxyduls und ½ Gewichtsth. einfach schwefelsauren Kalis mit einander vermischt. Erst nach einiger Zeit entsteht eine kaum bemerkbare Trübung und nach längerem Stehen scheidet sich mehr des Niederschlages von den Glaswandungen körnig ab, welcher sich bei gelindem Abdampfen noch etwas vermehrt. Er wurde zwischen Fliesspapier gepresst und an der Luft getrocknet zur Analyse verwendet. Die Mutterlauge enthielt nur noch Spuren von Cer.

0,593 Grm. lufttrocknes Salz gaben nach schwachem Glühen einen Rückstand von 0,555 Grm., entsprechend 6,408 p.C. HO. Die Lösung des entwässerten Salzes gab 0,249 Grm Ce_3O_4 = 42,754 p.C. CeO (bezogen auf wasserfreies Salz), 0,697 Grm. $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 43,162 p.C. SO_3 und 0,136 Grm. $\dot{K}\dddot{S}$ = 13,252 p.C. KO.

Mit diesen Zahlen kommt die Formel $3\dot{Ce}\dddot{S}+\dot{K}\dddot{S}$ am besten überein, welche verlangt:

	Atomgewicht.	Berechnet.	Gefunden.
3CeO	162,00	43,889	42,754
KO	47,11	12,763	13,252
$4SO_3$	160,00	43,347	43,162.

Der geringere Gehalt von CeO erklärt sich leicht, wenn man in Erwägung zieht, dass zur Darstellung mehr $\dot{K}\dddot{S}$ in Anwendung gekommen ist, als zur Bildung dieses Doppelsalzes nöthig war, mithin sich auch etwas des zuerst erwähnten Doppelsalzes gebildet haben muss. Von den 6 p.C. Wasser, welche das Salz enthielt, können nicht alle als hygroskopisch beigemengt betrachtet werden, da es bei schwacher Glühhitze vollständig entweicht und sich

auch bei dem weiter unten zu beschreibenden Salze ein ähnlicher Wassergehalt fand. Die Formel $3\dot{Ce}\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S} + 2$ aq. verlangt 4,651 p.C. Wasser, weshalb sie mir als die annehmbarste erscheint. Dieselbe Formel giebt auch Marignac für das schwefelsaure Didymoxyd-Kali (dies. Journ. LIX, 380).

Um ferner zu erfahren, ob es ein Doppelsalz des $\dot{Ce}\dddot{S}$ mit schwefelsaurem Kali in noch anderem Verhältniss gebe, wurde der Zusatz von $\dot{K}\dddot{S}$ noch mehr vermindert und es wurden die Lösungen von 5 Th. entwässertem $\dot{Ce}\dddot{S}$ mit 1 Th. Kalisulfat vermischt. Die Mischung blieb lange klar, erst nach etwa einer Stunde entstand eine milchige Trübung, die sich nur langsam und sehr allmählich vermehrte und im Laufe von 24 Stunden an den Glaswandungen einen krystallinischen Absatz gab. Im Wasserbade gab die vom Niederschlag befreite Lösung noch einen 2. und 3. Absatz derselben Verbindung, worauf aus der Mutterlauge beim Verdampfen im Wasserbade reines schwefelsaures Ceroxydul in sternförmig gruppirten Nadeln anschoss.

1) 0,672 Grm. lufttrocknes Salz (erster Absatz) verlor am Gewicht über Schwefelsäure nichts und gab nach gelindem Glühen 0,050 Grm. Verlust = 7,445 p.C. HO. Die Lösung des entwässerten Salzes lieferte 0,269 Grm. Ce_3O_4 = 41,212 p.C. CeO und 0,787 Grm. $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 43,487 p.C. SO_3, bezogen auf das entwässerte Salz.

2) 0,748 Grm. lufttrocknes Salz (2. Absatz) ergaben nach gelindem Glühen einen Verlust von 0,045 Grm. = 6,016 p.C. HO; und aus der Lösung des Glührückstandes wurden 0,324 Grm. Ce_3O_4 = 43,919 p.C. CeO (bezogen auf wasserfreies Salz) und 0,884 Grm. $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 43,219 p.C. SO_3 erhalten.

Es hatte sich also auch hier nur das Salz $3\dot{Ce}\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S}$ $+ 2$ aq. gebildet.

	Atomgewicht.	Berechnet.	Gefunden.	
			1.	2.
3CeO	162,00	43,889	41,212	43,919
KO	47,11	12,763		
$4SO_3$	160,00	43,347	43,487	43,219

Der geringere Gehalt an Ceroxydul in Nr. 1. kann nur auf Rechnung einer kleinen Beimengung des Salzes $\dot{Ce}\dddot{S}+\dot{K}\dddot{S}$ geschrieben werden, und es scheint, wie es Nr. 2 zeigt, besser zu sein, wenn man die Mischung der Lösungen einige Zeit im Wasserbade zur Abscheidung des Salzes erhitzt.

Das Salz $3\dot{Ce}\dddot{S}+\dot{K}\dddot{S}+2$ aq. entsteht also, wenn man die Lösung von 1 Aeq. $\dot{K}\dddot{S}$ mit 3 oder mehr Aeq. $\dot{Ce}\dddot{S}$ vermischt und im Wasserbade erwärmt.

Schwefelsaures Ceroxydul-Natron. Beringer hat dieses Salz dargestellt und ihm die Formel $2\dot{Ce}\dddot{S}+\dot{Na}\dddot{S}$ gegeben (Ann. d. Chem. u. Pharm. XLII, 134). Mir ist es nie gelungen ein Salz von dieser Zusammensetzung zu erhalten, obgleich ich beim Mischen der einfachen Salze sowohl das eine wie das andere habe vorwalten lassen; stets und unter allen Umständen erhielt ich ein Salz von der Formel $3\dot{Ce}\dddot{S}+\dot{Na}\dddot{S}+2$ aq. Das schwefelsaure Ceroxydul-Natron bildet immer einen weissen krystallinischen Niederschlag oder scheidet sich in weissen Häuten ab, wenn man die Lösung der beiden einfachen Salze zusammenbringt; vollständiger und schneller ist die Abscheidung bei einem Ueberschuss des schwefelsauren Natrons. Hat man das $\dot{Ce}\dddot{S}$ vorwalten lassen, so muss man zur Abscheidung der letzten Antheile des Doppelsalzes die gemischte Lösung einige Zeit erwärmen. Das Salz ist in reinem Wasser kaum löslich und viel löslicher als das analoge Kalidoppelsalz und bedarf zur Lösung des Zusatzes von Säure.

Um zu prüfen, ob es mehre Verbindungen nach verschiedenen Verhältnissen gebe, wurden die Versuche eben so angestellt, wie es beim Kalidoppelsalze angegeben ist. Es wurden nämlich Mischungen gemacht von den Lösungen aus gleichen Aeq. beider einfachen Salze, ferner von den Lösungen aus 2 Aeq. $\dot{Ce}\dddot{S}$ und 1 Aeq. $\dot{Na}\dddot{S}$ und endlich aus 6 Aeq. $\dot{Ce}\dddot{S}$ und 1 Aeq. $\dot{Na}\dddot{S}$.

1) 0,680 Grm. lufttrocknes Salz (bereitet aus Lösungen gleicher Aeq. der einfachen Salze) verloren über Schwefelsäure 0,002 Grm., bei 100° getrocknet 0,004 Grm. = 0,588

p.C. HO, beim gelinden Glühen 0,041 Grm. = 6,029 p.C. HO. Die Lösung des entwässerten Salzes gab 0,305 Grm. Ce_3O_4 = 42,742 p.C. CeO (45,484 auf wasserfrei), ferner 0,848 Grm. $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 42,861 p.C. $\dddot{S}$ (45,611 auf wasserfrei) und 0,129 Grm. $\dot{Na}\dddot{S}$ = 8,166 p.C. NaO (8,846 auf wasserfrei).

2) 0,728 Grm. Substanz verloren bei gelindem Glühen 0,040 Grm. = 5,494 p.C. HO und gaben auf wasserfreies Salz bezogen 0,327 Ce_3O_4 = 45,292 p.C. CeO und 0,910 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 44,459 p.C. SO_3.

3) 0,418 Grm. Substanz gaben nach gelindem Glühen einen Rückstand von 0,396 Grm., entsprechend 5,263 p.C. HO und 0,189 Grm. Ce_3O_4 = 45,481 p.C. CeO.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden.		
			1.	2.	3.
3CeO	162	45,892	45,484	45,292	45,481
NaO	31	8,783	8,846		
$4SO_3$	160	45,325	45,611	45,459	

Aus den schon beim Kalidoppelsalz angeführten Gründen halte ich den gefundenen Wassergehalt von etwa 5 p.C. als zur chemischen Constitution des Salzes gehörig. Das Salz $3\dot{Ce}\dddot{S} + \dot{Na}\dddot{S} + 2$ aq. verlangt 4,852 p.C. Wasser.

Schwefelsaures Ceroxydul-Ammoniak. Dieses Salz ist von Beringer (a. a. O.) als in stumpfen Oktaëdern krystallisirend beschrieben worden; eine Analyse über dasselbe liegt nicht vor. Das schwefelsaure Ceroxydul verbindet sich mit dem schwefelsauren Ammoniak nur in einem Verhältnisse. Mischt man nämlich die Lösungen beider einfachen Salze zusammen, so krystallisirt neben dem gebildeten Doppelsalz das im Ueberschuss zugesetzte einfache Salz heraus. Erhitzt man die möglichst concentrirte Mischung zum Sieden, so fällt das schwefelsaure Ceroxydul-Ammoniak als krystallinisches Pulver nieder, lässt man dagegen die Mischung über Schwelsäure bei gewöhnlicher Lufttemperatur oder in nur gelinder Wärme abdampfen, so schiesset das Salz in 2- und 1gliedrigen Krystallen an, so weit man es ohne Messung beurtheilen kann. Dieselben erscheinen als Combinationen der augitartigen Paare unter sich mit den klinodiagonalen Hexaidflächen b:∞a:∞c. Die Krystalle besitzen einen plattge-

drückten Habitus, die augitartigen Paare sind parallel der Polkante des klinodiagonalen Hauptschnitts stark gestreift.*) Das Salz verwittert weder an freier Luft noch nach längerem Stehen über SO_3 unter der Luftpumpe. Im Wasser ist es eben nicht schwer löslich, leichter im kalten als warmen. Es hat die Zusammensetzung $3\dot{C}e\overline{\overline{S}} + \dot{N}H_4\overline{\overline{S}} + 7$ aq.; bei 150° entweicht alles Wasser, worauf man das Salz ohne Zersetzung erhitzen kann.

1) 0,639 Grm. Substanz verloren bei 160° getrocknet 0,098 Grm. = 15,509 p.C. HO und gaben 0,265 Grm. Ce_3O_4 = 39,519 p.C. CeO und 0,727 Grm. $\dot{B}a\overline{\overline{S}}$ = 39,103 p.C. SO_3.

2) 0,581 Grm. Substanz gaben 0,243 Grm. Ce_3O_4 = 39,856 p.C. CeO und 0,660 Grm. $\dot{B}a\overline{\overline{S}}$ = 39,043 p.C. SO_3.

3) 0,511 Grm. des Salzes gaben 0,214 Grm. Ce_3O_4 = 39,908 p.C. CeO und 0,575 Grm. $\dot{B}a\overline{\overline{S}}$ = 38,675 p.C. SO_3.

4) 0,427 Grm. des Salzes wurden mit Kalk gemischt geglüht, das entweichende Ammoniak im Will-Varrentrap'schen Apparat aufgefangen und mit $PtCl_2$ in bekannter Art gefällt, wobei 0,109 Grm. Pt, entsprechend 6,707 p.C NH_4O gefunden wurde.

5) 1,023 Grm. Substanz verloren bei 150° getrocknet 0,161 Grm. 15,738 p.C. HO, bei 200° vermehrte sich nicht mehr der Verlust.

	Atom-gew.	Berechn.	Gefunden.				
			1.	2.	3.	4.	5.
3CeO	162	39,42	39,519	39,856	39,908		
NH_4O	26	6,32				6,707	
$4SO_3$	160	38,93	39,103	39,043	38,675		
7HO	63	15,33	15,509				15,738

*) Ich erhielt diese schwach amethystenen Krystalle einst durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul, welche im Laboratorio lange Zeit lose bedeckt gestanden und einen kleinen Ueberschuss freier Schwefelsäure enthielt. Natürlich musste ich annehmen, es sei reines Ceroxydulsulfat, da keine andere Base in jener Lösung vorhanden war. Die Beschreibung Marignac's von seinen oktaëdrischen Krystallen des schwefelsauren Ceroxyduls hat mich sehr an diese Krystalle gemahnt, welche ebenfalls einen stark ausgesprochenen oktaëdrischen Habitus besitzen. W.

Cerplatincyanür entsteht, wenn man die Lösungen von Baryumplatincyanür und schwefelsaurem Ceroxydul in gleichen Aequivalenten mit einander versetzt. Da bekanntlich der schwefelsaure Baryt stets etwas $\dot{C}e\dddot{S}$ mit sich niederreisst, so erhält man das Salz am vortheilhaftesten frei von Baryumplatincyanür und $\dot{C}e\dddot{S}$, wenn man die Lösung des letztern in geringer Menge vorwalten lässt und darauf den $\dot{B}a\dddot{S}$ abfiltrirt. Das Filtrat wird sodann im Wasserbade zur Trockne verdampft und darauf wiederholt mit warmem Alkohol ausgezogen, welcher das überschüssige $\dot{C}e\dddot{S}$ zurücklässt. Die alkoholische Lösung wird wieder im Wasserbade eingetrocknet, im Wasser gelöst und an freier Luft, im Exsiccator oder unter der Luftpumpe krystalliren gelassen. Auch erhält man das Salz rein durch Absättigen von Platinblausäure mit kohlensaurem Ceroxydul. Es hat aus Wasser krystallisirt die Formel $PtCy + CeCy + 6HO$ und stellt schöne reingelbe stark fluorescirende Prismen mit lasurblauem Flächenschiller und zeisiggrünen Axenschimmer dar. Es ist luftbeständig, über Schwefelsäure dagegen verliert es 3 Atome Wasser und nimmt dann eine schmutzig hellbraungelbe Farbe an; in der Luftleere entweichen 16,5 p.C. HO, entsprechend $4\frac{1}{2}$ Atomen HO und die Farbe ist dann rein citronengelb ohne Schiller. Bei 100—110° erhitzt verliert das Salz ebenfalls $4\frac{1}{2}$ Atome Wasser und kann dann durch gesteigerte Erhitzung nicht weiter ohne Zersetzung entwässert werden. Ebenso wie die Platinblausäure mit mehreren anderen Basen (z. B. Magnesia) Salze von verschiedenem Wassergehalte bildet, welche sich durch Farbe, Fluorescenz und Krystallform von einander unterscheiden (dies. Journ. LXXVI, 186), kann auch das Cerplatincyanür mit weniger als 6 At. HO erhalten werden, wenn man es aus alkoholischer Lösung krystallisirt. Es giebt dann schwierig weisse Krystalle, welche aber durch Wasseraufnahme schon an freier Luft, oder noch leichter durch Anhauchen gelb werden und in die erste Verbindung übergehen.

1) 1,0036 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bei

110° 0,1636 Grm. = 16,301 p.C. Wasser. Das entwässerte Salz wurde im Wasser gelöst, mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, die vom Oxalat abfiltrirte Lösung vorsichtig zur Trockne verdampft und der Rückstand heftig geglüht. Dabei wurde erhalten 0,2328 Grm. Ce_3O_4, entsprechend 18,725 p.C. Ce und 0,3900 Grm. Pt = 38,860 p.C.

2) 0,8479 Grm. Substanz verloren bei 100—105° getrocknet 0,1409 Grm., entsprechend 16,617 p.C. Wasser. Aus der Lösung des entwässerten Salzes wurde das Cer wieder mit oxalsaurem Ammoniak ausgefällt und nachdem das oxalsaure Ceroxydul abfiltrirt war, im Filtrat nach Ansäuerung mit Salzsäure die Platinblausäure mittelst Kupfervitriol als Kupferplatincyanür gefällt. Dasselbe wurde durch Dekantiren mit Wasser, welchem etwas Salzsäure zugesetzt war, ausgesüsst, was so lange geschah, bis es keine Kupferreaction mehr gab, worauf mit reinem Wasser ausgesüsst wurde, bis dieses nicht mehr sauer reagirte. Die Waschwässer wurden alle durch ein bei 130° getrocknetes Filter gegossen, auf welches schliesslich das ausgesüsste Kupferplatincyanür gegeben wurde. Dabei wurden erhalten 0,2055 Grm. Ce_3O_4 = 19,673 p.C. Ce und 0,6035 Grm. bei 130° getrocknetes PtCy+CuCy, entsprechend 38,566 p.C. Pt.

3) 0,241 Grm. Salz wurden im Porcellantiegel der mit einem Uhrgläschen bedeckt war vorsichtig und darauf stark für sich und darauf mit Schwefelsäure geglüht, alsdann der Glührückstand mit angesäuertem Wasser ausgezogen, wobei Platin zurückblieb und $\dot{C}e\dddot{S}$ in Lösung ging, welches auf bekannte Art mit Ammoniakoxalat bestimmt wurde. Es wurden erhalten 0,092 Grm. Pt = 38,174 p.C. und 0,057 Grm. Ce_3O_4 = 19,199 p.C. Ce.

4) 0,436 Grm. Salz verloren im Exsiccator über Schwefelsäure 0,047 Grm. = 10,780 p.C. Wasser und unter der Luftpumpe 0,072 Grm. = 16,514 p.C. Wasser.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.	4.
Ce	46,0	18,3	18,725	19,673	19,199	
Pt	98,9	39,4	37,860	38,566	38,174	
2Cy	52,0	26,8				
6HO	54,0	21,5				
3HO	27,0	10,761				10,780
4½HO	40,5	(16,124)	16,301	16,617		16,514

Die Analysen einiger Salze des Ceroxyduls mit organischen Säuren werde ich später mittheilen.

II. Beiträge zur Kenntniss der Lanthanoxydsalze.

Von Demselben.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung nachstehender Lanthanoxydverbindungen diente ein Gemenge von Lanthanoxyd und Didymoxyd mit Magnesia, aus welchem das Cer nach der von Bunsen angegebenen Methode (dies. Journ. LXXIII, 200, oder Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 40) mit nur unbedeutenden Abweichungen entfernt worden war. Das Nichterscheinen aller Reactionen, welche für die Erkennung des Cer gelten, constatirte mir die vollständige Abwesenheit desselben. Zur Abscheidung der Magnesia wurde dieses Oxydgemenge mittelst Salpetersäure gelöst, mit Chlorammonium versetzt und mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt. Die ausgeschiedenen kohlensauren Salze wurden abfiltrirt, abermals gelöst und noch 3—4 mal in derselben Art behandelt, da durch einmalige Behandlung nicht alle Magnesia in Lösung erhalten werden konnte. Schliesslich wurden die so gereinigten und in Salpetersäure gelösten Carbonate, nachdem sie mit einer hinreichenden Menge Chlorammonium versetzt waren, mit Oxalsäure aus saurer Lösung ausgefällt. Das durch Glühen der Oxalate erhaltene Oxyd zeigte sich nun frei von Magnesia. Es wurde mit einer kaum ausreichenden Menge mässig starker Salpetersäure versetzt, wobei die Lösung bis auf eine geringe milchige Trübung (herrührend von basischem Lanthansalz), leicht in der Kälte erfolgte. Die Lösung wurde alsdann abfiltrirt, in einer Porcellanschale

zur Trockne verdampft, im Platintiegel geglüht, gepulvert und abermals einer anhaltenden und heftigen Glühhitze über dem Gebläse ausgesetzt. Stark verdünnte Salpetersäure (75 Theile Wasser auf 1 Theil Salpetersäure von 1,29 spec. Gew.) gab mit dem Oxydgemenge eine vollkommen klare Lösung. Wurden aus derselben die Oxyde mit Natronlauge wieder gefällt, so nahmen sie auch nach längerem Stehen an der Luft, zum Zeichen der Abwesenheit von Cer, nicht den geringsten gelben Farbenton an und lösten sich darauf auch leicht, wenn ein Strom Chlorgas durch die Natronlauge geleitet wurde, welche die Oxyde suspendirt enthielt.

Da die Trennung des Lanthanoxyds von dem Didymoxyd bis jetzt noch ein ungelöstes Problem ist, und die von Mosander angegebene Methode, die beste bisher bekannte, abgesehen von ihrer grossen Umständlichkeit, nur eine approximative Scheidung zu nennen ist, mittelst welcher man ein nur fast didymfreies Lanthanoxyd erhalten kann, wogegen sie für die Reinheit des Didymoxyds keine Garantien darbietet, so stellte ich zahlreiche Versuche an, welche, auf der Bildung eines Didymsuperoxydes beruhend, eine einfache und vollständige Trennung beider Oxyde von einander bezwecken sollten, aber völlig resultatlos blieben. Aus dem Grunde musste ich wieder zur Scheidungsmethode von Mosander zurückkehren.

Zu diesem Zwecke wurden aus den Oxyden die wasserfreien schwefelsauren Salze dargestellt und diese allmählich und unter beständigem Umrühren in 5—6 Th. Wasser gelöst, welches die Temperatur von 0° wenig überschritt und zu diesem Behufe mit Eis umgeben war. Nach erfolgter vollständiger Lösung wurde diese im Wasserbade langsam bis auf etwa 50° R. = 62,5° C. erhitzt und einige Zeit in diesem gelassen. Das in der Wärme abgeschiedene Salz wurde wiederum entwässert und noch zu wiederholten Malen denselben Operationen unterworfen, wobei aber das Erwärmen der Lösung bis auf 30° R. = 37,5 C. vermindert wurde. Nachdem diese Operationen mehrmals ausgeführt waren, trat ein Punkt ein, bei welchem die von dem in der Wärme abgeschiedenen

Salz befreite Mutterlauge auf 1 Th. wasserfreies Salz etwa 35 Th. Wasser enthielt. Die Arbeit konnte dann als beendigt betrachtet werden, weil bei spätern Fällungen durch Erhitzen der kalten Lösung das ausgeschiedene Salz im Aeussern keine Veränderung mehr darbot und die Löslichkeit des in der Mutterlauge bleibenden Salzes sich nicht mehr verminderte.

Schwefelsaures Lanthanoxyd. Das auf diese Art gewonnene Sulfat gab bei langsamer Verdampfung der in der Kälte gesättigten Lösung im Wasserbade schöne, glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln oder netzartig aneinander gefügte sechsseitige Prismen von weisser Farbe, mit einem eben merkbaren Stich in das Amethystrothe. An der Luft ist das Salz unveränderlich und verwittert nicht, bei vorsichtigem, schwachen Glühen verliert es das Krystallwasser ohne dabei Zersetzung zu erleiden (im Widerspruch mit Holzmann). Eine Analyse ergab die Formel $\dot{L}a\dddot{S}$ $+3HO$, übereinstimmend mit Hermann (dies. Journ. XXX 204) und Marignac (dies. Journ. XLVIII, 420).

0,598 Grm. lufttrocknes Salz gaben nach vorsichtigem, noch nicht bis zur Rothgluth gesteigerten Glühen bis der Gewichtsverlust nicht mehr zunahm, 0,462 Grm., entsprechend 22,741 p.C. Wasser; aus dem im Wasser gelösten Glührückstand wurde das Lanthanoxyd mit oxalsaurem Ammoniak ausgefällt, wobei durch Glühen des Lanthanoxalats 0,272 Grm. LaO = 45,485 p.C. erhalten wurden. Die vom oxalsauren Lanthanoxyd abfiltrirte Lösung gab nach Zusatz von Salzsäure und Chlorbaryum 0,586 Grm. $\dot{B}a\dddot{S}$ = 0,2014082 Grm. SO_3 = 33,680 p.C., nach dem Ausziehen mit Salzsäure 0,578 $\dot{B}a\dddot{S}$ = 0,1986586 Grm. SO_3 = 33,220 p.C. SO_3.

Aus diesen Zahlen würde sich das Atomgewicht des Lanthan zu 584,60 (O = 100) oder 46,768 (H = 1) berechnen. Da jedoch diese Analyse nicht zum Zwecke einer Atomgewichtsbestimmung ausgeführt wurde, sondern nur dazu dienen sollte, einen Aufschluss über die Reinheit des Lanthanoxydes zu geben, so will ich in der Folge meinen spätern Berechnungen das kürzlich auf Grund ausführ-

licherer Versuche von Holzmann aufgestellte Atomgewicht von 580 oder 46,4 zu Grunde legen (dies. Journ. LXXV, 343). Dann ist:

	Atomgewicht.	Berechnet.	Gefunden.
LaO	54,4	44,810	45,485
SO_3	40,0	32,949	33,220
3HO	27,0	22,241	22,741
	121,4		101,446

Holzmann, welcher sich zur Abscheidung des Didyms vom Lanthan ebenfalls der Methode von Mosander bedient hat (a. a. O.) führt nur an (p. 346), dass er die schwefelsauren Salze so lange gelöst und wieder gefällt habe, „bis reines schwefelsaures Lanthanoxyd niederfällt," ohne näher zu erörtern, wie er sein Lanthanoxyd auf die Reinheit geprüft habe. Wenn ich nun auch gerne zugegestehe, dass Holzmann ein so reines Lanthanoxyd gehabt habe, wie es nur mittelst der eingeschlagenen Methode erlangt werden kann, so muss ich dennoch das gänzliche Fehlen des Didym in seinem Lanthan bestreiten, was selbstredend durch diese Methode nie zu erreichen ist.

Das einzige untrügliche Erkennungsmittel für eine didymhaltige Substanz, welches so auffällig ist, dass noch Spuren desselben beobachtet werden können, hat uns Gladstone kennen gelehrt (dies. Journ. LXXIII, 380 aus *Quart. Journ. of the Chem. Soc. X, No.* 39. *p.* 219). Zerlegt man nämlich einen Lichtstrahl, welcher durch eine Lösung einer didymhaltigen Substanz gegangen ist, mittelst eines Prisma's in seine einzelnen Farben, so zeigt das Spektrum eigenthümliche Absorptionslinien. Wurde mein schwefelsaures Lanthanoxyd diesem Versuche unterworfen, so erwies es sich *nicht* didymfrei, doch hatten die Absorptionslinien im Vergleich zu einer Lösung von $\dot{D}i\dddot{S}$*) sowohl an

*) Als schwefelsaures Didymoxyd diente ein stark rosenrothes Salz von den Eigenschaften, wie sie für dieses Salz von Mosander und Marignac angegeben sind. Eine Analyse, ausgeführt wie beim schwefelsauren Lanthanoxyd, gab folgende Zahlen:

DiO	46,256
SO_3	32,825
HO	20,632
	99,713

Zahl als an Intensität stark abgenommen, woraus nur auf geringe Spuren von Didym geschlossen werden konnte.

Das aus dem schwefelsauren Lanthanoxyd erhaltene Oxyd war schmutzig weiss, mitunter war es rein weiss, gelbgrün bis schön bräunlich, durch sehr anhaltendes heftiges Glühen nahm es von seiner geringen Farbennüance ab. Reines Lanthanoxyd scheint weiss zu sein und der schmutzige Ton rührt wohl von der geringen Beimengung des Didymsuperoxyds her.

Mit vielen organischen Säuren bildet das Lanthanoxyd Verbindungen von krystallinischer Beschaffenheit. In diesen glaubte ich ein gutes Mittel zu finden, um das Atomgewicht des Lanthan zu controliren aus der Relation des Kohlenstoffes zum Lanthanoxyd. Doch gaben die organischen Verbrennungen, welche dieserhalb ausgeführt wurden, nicht genügend übereinstimmende Resultate, was, wie ich später in Erfahrung brachte, seinen Grund in der Tendenz des Lanthanoxydes hat, andere nicht zur Verbindung gehörende Salze mit niederzureissen und hartnäckig zurückzuhalten. Schon Marignac hat diese Beobachtung bei der Atomgewichtsbestimmung des Lanthans gemacht (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Ser.* *XXVII*, **209**, oder dies. Journ. XLVIII, **406**, oder Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII, **212**).

Bevor ich die von mir dargestellten Lanthanoxydsalze beschreibe, muss ich noch einige Worte über die Bestimmung des Lanthanoxydes erwähnen. Alle nicht flüchtigen organischen Säuren lassen in ihrer Verbindung mit Lanthanoxyd dieses nach starkem Erhitzen bei Luftzutritt zuzurück. Doch geht das Verbrennen der letzten Antheile Kohle meistens sehr schwer von statten, wesshalb das Glühen bei Luftzutritt längere Zeit fortgesetzt werden und

---

Daraus würde sich das Atomgewicht für das Radical der Basis zu 48,37 (H=1) und die Formel für das Salz lässt sich zu $\dot{D}i\dddot{S} + 3HO$ berechnen. Dieses Salz zeigte nicht, wie es Gladstone angiebt, im Spectrum nur 2 eigenthümliche Absorptionslinien, sondern deren etwa 10, welche in verschiedener Stärke zwischen dem gelben und violetten Theil auftraten, worüber seiner Zeit Hr. Prof. Werther Näheres mittheilen wird.

schliesslich einige Minuten über der Flamme des Gebläses stattfinden muss. Der Sicherheit wegen ist es zweckmässig nach der Wägung nochmals über dem Gebläse einige Zeit heftig zu erhitzen und abermals zu wägen, wobei sich zuweilen noch ein kleiner Verlust zeigt. Die Abscheidung des Lanthanoxydes in einer in Wasser löslichen Verbindung geschieht am besten mittelst oxalsauren Ammoniak, wie es auch schon Holzmann gethan hat.

Lanthanplatincyanür wird am besten durch Wechselzersetzung der Lösungen von Baryumplatincyanür und schwefelsaurem Lanthanoxyd erhalten. Um das Salz rein darzustellen genügt es nicht, wenn man aequivalente Mengen der Lösungen von beiden genannten Salzen mit einander vermischt und die Lösung nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryt krystallisiren lässt, weil dieser eine nicht unerhebliche Menge Lanthanoxyd mitreisst und dann Baryumplatincyanür mit in Lösung bleibt.

Man verfährt desshalb zweckmässig so, dass man einen kleinen Ueberschuss vom schwefelsauren Lanthanoxyd anwendet. Nachdem dann der schwefelsaure Baryt abfiltrirt ist, wird die Lösung des Lanthanplatincyanür, welche etwas schwefelsaures Lanthanoxyd enthält, im Wasserbade zur Trockne verdampft und darauf in warmem Alkohol gelöst. Dabei bleibt das überschüssig vorhandene schwefelsaure Lanthanoxyd als unlöslich zurück und kann durch Filtration beseitigt werden. Die nun reine alkoholische Lösung des Lanthanplatincyanür wird abermals im Wasserbade zur Trockniss verdampft, in möglichst wenig Wasser wieder gelöst und im Exsiccator oder im Vacuum krystallisiren gelassen. So erhalten, stellt das Salz schöne luftbeständige glänzende rhombische Prismen dar, begrenzt mit einer 2flächigen Zuschärfung, aufgesetzt auf die scharfe Prismenkante. Die Krystalle zeigen, wie die andern platinblausauren Salze Dichroismus; die Körperfarbe ist gelb, sich ins Orange neigend, der Flächenschiller schön blau. Es hat, aus wässeriger Lösung krystallisirt, die Formel $PtCy + LaCy + 6HO$. Ueber Schwefelsäure verliert es allmählich etwa 10 p.C. Wasser, 3 Atomen entsprechend, dabei wird es anfangs lebhaft scharlachroth

mit schönen und stark hervortretenden blauem Flächenschiller, der sich bei längerem Verweilen im Exsiccator ganz verliert; in der Luftleere über Schwefelsäure entweichen 17,26 p.C. = 5 At. Wasser (berechnet 3 At. HO = 10,74; 5 At. = 17,90) und das Salz nimmt eine schmutzig gelbbraune Farbe ohne Flächenschiller an. Aus einer Lösung des Salzes in starkem Alkohol krystallisirt schwierig eine Verbindung mit geringerem Wassergehalte. Dieselbe ist farblos, wird aber sehr leicht durch die Feuchtigkeit der Luft, oder augenblicklich durch Anhauchen gelb, wobei sie in das 6fach gewässerte Salz übergeht.

1) 0,543 Grm. lufttrocknes Salz gaben mit oxalsaurem Ammoniak versetzt durch Glühen des gebildeten oxalsauren Lanthanoxydes 0,120 Grm., welche 18,849 p.C. entsprechen. Das Filtrat von dem oxalsauren LaO wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft und darauf im Porcellantiegel vorsichtig stark geglüht, wobei 0,212 Grm. Pt = 39,042 p.C. erhalten wurden.

3) 0,226 Grm. Substanz erlitten im Exsiccator über SO_3 einen Verlust von 0,023 Grm. = 10,177 p.C. Wasser, unter der Luftpumpe über SO_3 steigerte er sich auf 0,039 Grm. = 17,257 p.C. Wasser. Das entwässerte Salz wurde in einem Porcellantiegel, welcher mit einem Uhrglas bedeckt war, durch Glühen zerstört, alsdann wurden einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt und abermals vorsichtig geglüht, worauf der Glührückstand mit Wasser ausgezogen wurde, welches mit Salpetersäure angesäuert war. Auf diese Art wurden als Rückstand 0,087 Grm. Pt = 38,495 p.C. und aus dem Filtrat durch Fällen mit oxalsaurem Ammoniak aus neutraler Lösung 0,050 Grm. LaO, entsprechend 18,870 p.C. Lanthan.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
La	46,4	18,46	18,849	18,870
Pt	98,9	39,36	39,042	38,495
Cy_2	52,0	20,69		
HO	54,0	21,49		
	251,3	100,00		

Oxalsaures Lanthanoxyd. Ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser unlösliches, in Säuren schwer lösliches Pulver, welches entsteht, wenn ein im Wasser lösliche

Lanthanoxydsalz mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak versetzt wird. Es hält hartnäckig geringe Mengen Ammoniak zurück, wenn man sich zu seiner Darstellung des oxalsauren Ammoniaks bediente. Das lufttrockene Salz enthält stets hygroskopisches Wasser und hat die Formel $LaO + C_2O_3 + 3HO$. Bei 180° verliert es alles Wasser ohne dabei schon zersetzt zu werden, wie Holzmann angiebt. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich, giebt Kohlenoxyd und Kohlensäure aus und lässt ein mit Kohlenpartikeln gemischtes Lanthanoxyd zurück, aus welchem die Kohle nur durch längeres und heftiges Glühen bei Luftzutritt verbrannt werden kann. Ist das Salz cerhaltig, so erfolgt die Verbrennung der Kohle viel leichter.

0,827 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 180° getrocknet 0,203 Grm., welche 24,546 p.C. Wasser entsprechen; der Rückstand hinterliess nach dem Glühen 0,372 Grm. LaO = 44,982 p.C.

Vergleicht man diese Zahlen mit denen, welche die Rechnung verlangt, so findet man, dass sie innerhalb der Formeln $LaO + C_2O_3 + 4$ aq. und $LaO + C_2O_3 + 3$ aq., und zwar näher der letztern liegen, wobei dem Salz 2,253 p.C. hygroskopisches Wasser anhängt. Da dem oxalsauren Ceroxydul auch stets hygroskopisches Wasser anhängt, so ist man berechtigt aus Analogie auch für das oxalsaure Lanthanoxyd diesen Schluss zu machen, und die Formel $LaO + C_2O_3 + 3$ aq. für die richtige anzusehen. Nach Abzug der 2,253 p.C. hygroskopisches Wasser ergiebt sich dann:

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden.
LaO	54,4	46,337	45,994
C_2O_3	36,0	30,665	31,157
3HO	27,0	22,998	22,849

oder wasserfrei:

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden.
LaO	54,4	60,177	59,615
C_2O_3	36,0	39,823	40,385
	90,4		

Bernsteinsaures Lanthanoxyd. Wird eine Lösung von neutralem bernsteinsauren Ammoniak mit einer Lösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd versetzt, so entsteht ein weisser, krystallinisch-körniger Niederschlag dieser Ver-

bindung. Er verschwindet wieder sogleich beim Umschütteln, wenn der Zusatz des schwefelsauren Lanthanoxydes noch nicht bedeutend war und wird erst nach mehr Zusatz von diesem bleibend. In Wasser ist er kaum löslich, leicht aber in Säuren, selbst Bernsteinsäure und in bernsteinsaurem Ammoniak. Unter dem Mikroskop erscheint das Salz in feinen, häufig sternförmig aneinander gruppirten Nadeln. Das lufttrockene Salz hat die Formel $2LaO + C_8H_4O_6 + 3HO$. Es verliert sehr langsam bei 150° alles Krystallwasser, schneller bei 180° und verträgt Hitze bis über 200° ohne zersetzt zu werden. Beim Glühen wird es zerstört, indem es als eine zähe, blasige Masse aufgetrieben wird, welche brenzliche Producte entwickelt und ein mit Kohle gemengtes Oxyd zurücklässt.

1) 0,293 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Trocknen bei 100° 0,010 Grm. = 3,413 p.C. Wasser; bei 180° verlor es 0,038 Grm. = 12,969 p.C. HO. Der Rückstand gab nach dem Glühen 0,132 Grm. LaO = 45,051 p.C. des lufttrocknen oder 51,765 p.C. des bei 180° getrockneten Salzes.

2) 0,378 Grm. Substanz verloren bei 180° getrocknet 0,047 Grm., entsprechend 12,434 p.C. Wasser und gaben beim Glühen 0,171 Grm. LaO = 45,238 p.C. des lufttrocknen, oder 51,662 p.C. des bei 180° getrockneten Salzes.

	Atomgew.	Berechn.	Gefunden. 1.	Gefunden. 2.		Atomgew.	Berechn.
$2LaO$	=108,8	46,141	45,051	45,238	$2LaO$	=108,8	44,444
$C_8H_4O_6$	=100,0				$C_8H_4O_6$	=100,0	
$3HO$	= 27,0	11,450	12,969	12,434	$4HO$	= 36,0	14,706

Weinsaures Lanthanoxyd. Beim Versetzen einer Lösung von neutralem weinsauren Ammoniak mit einer Lösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd bildet sich dieses Salz als ein weisser, amorpher Niederschlag von voluminöser Beschaffenheit und dem Ansehen des Thonerdehydrats. Es verschwindet anfänglich sogleich wieder und wird erst auf mehr Zusatz von schwefelsaurem Lanthanoxyd bleibend. In Wasser oder neutraler Salzlösung ist es unlöslich, wird aber von Säuren, selbst Weinsäure, und von weinsaurem Ammoniak leicht gelöst. Aus der so erhaltenen Lösung des weinsauren Lanthanoxydes fällen die fixen

Alkalien und Ammoniak nicht das Lanthanoxyd aus. Im lufttrockenen Zustande hat das weinsaure Lanthanoxyd die Formel $2LaO + C_8H_4O_{10} + 6HO$, bei 100° entweicht alles Krystallwasser, darüber hinaus erhitzt, tritt bald Zersetzung ein.

Analog dem weinsauren Lanthanoxyd ist Darstellung, Zusammensetzung und Verhalten des traubensauren Lanthanoxydes.

Bei der Zersetzung durch Erhitzen schwärzt sich das Salz allmählich, giebt brenzliche Produkte und bildet ein sandiges Pulver, aus welchem die Kohle weniger schwer, als bei den vorhergehenden Salzen verbrannt werden kann.

1) 0,216 Grm. weinsaures LaO verloren bei 100° getrocknet 0,040 Grm. = 18,518 p.C. Wasser; das entwässerte Salz liess nach dem Glühen 0,080 Grm. LaO = 37,037 p.C. der lufttrockenen Substanz zurück.

2) 0,258 Grm. weinsaures LaO wogen bei 100° getrocknet 0,210 Grm., einem Verluste von 18,605 p.C. Wasser entsprechend; der Glührückstand des Salzes war 0,096 Grm. LaO = 37,209 p.C. der lufttrockenen Substanz.

3) 0,328 Grm. traubensaures LaO gaben bei 100° getrocknet einen Gewichtsverlust von 0,063 Grm. = 19,207 p.C. Wasser und liessen nach dem Glühen 0,121 Grm. LaO = 36,896 p.C. zurück.

4) 0,187 Grm. traubensaures Lanthanoxyd verloren bei 100° 0,037 Grm. = 19,785 p.C. Wasser und gaben nach dem Glühen 0,069 Grm. LaO = 36,898 p.C.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.	4.
$2LaO$	108,8	36,906	37,037	37,209	36,896	36,898
$C_8H_4O_{10}$	132,0					
$6HO$	54,0	18,318	18,518	18,605	19,207	19,785

Citronensaures Lanthanoxyd. Wenn man zu einer Lösung von neutralem citronensauren Natron allmählich eine Lösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd setzt, so entsteht ein voluminöser, weisser Niederschlag, welcher aber sogleich beim Umschütteln wieder verschwindet und erst auf mehr Zusatz von $\dot{L}a\overline{S}$ bleibend wird. Der anfangs

amorphe Niederschlag vermindert im Laufe von 24 Stunden sehr sein Volumen und nimmt dabei krystallinischen Aggregatzustand an. Unter dem Mikroskop lässt er zierliche Krystalle erkennen. Im amorphen Zustande ist der Niederschlag viel löslicher als im krystallinischen, denn die klare Lösung von citronensaurem Natron mit einer ungenügenden Menge $\dot{L}a\overline{\overline{S}}$ setzt nach einiger Zeit das Salz in Krusten ab; ebenso das Filtrat von dem anfänglich voluminösen Niederschlag.

Das citronensaure Lanthanoxyd ist in Säuren, selbst Citronensäure und in citronensaurem Natron leicht löslich, in Wasser so gut wie unlöslich. Es verträgt Hitze bis 200° ohne Zerzetzung, bei 150° verliert es schwer, bei 180° leichter alles Krystallwasser, bei 100° oder im Exsiccator verliert es 5,13 p.C. Wasser und hat die Formel $3LaO + C_{12}H_5O_{11} + 5$ aq.; lufttrocken besteht es aus $2LaO + C_{12}H_5O_{11} + 7HO$.

0,565 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,029 Grm. = 5,133 p.C. HO, bei 180° 0,091 Grm. = 16,106 p.C. und gaben 0,235 Grm. LaO = 41,593 p.C. des lufttrocknen Salzes (43,843 p.C. bei 100°; 49,578 bei 180°).

	Atomgew.	Berechn.	Gefunden.
3LaO	163,2	41,718	41,593
$C_{12}H_5O_{11}$	165,0		
7HO	63,0	16,104	16,106
	391,2		

	Atomgew.	Berechn.
3LaO	163,2	43,729
$C_{12}H_5O_{11}$	165,0	
5HO	45,0	12,063
	373,2	

Benzoësaures Lanthanoxyd. Dieses Salz bildet sich, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd mit einer Lösung von benzoësaurem Ammoniak versetzt. Nach einigen Augenblicken entsteht langsam ein krystallinisch körniger, häufig zu Warzen gruppirter Niederschlag, der sich noch löst, wenn das schwefelsaure Lanthanoxyd im Ueberschuss vorhanden ist, dagegen von überschüssig zugesetztem benzoësaurem Ammoniak nicht gelöst wird. Das benzoësaure Lanthanoxyd ist übrigens in Wasser nur schwer löslich. Beim Abdampfen der über dem Niederschlag befindlichen Flüssigkeit scheidet sich noch eine Menge Salz ab, oft gesteht die Flüssigkeit nach dem Erkalten gänzlich und das benzoësaure LaO muss dann durch Auspressen und Waschen mit Wasser von der

Mutterlauge befreit werden. Lufttrocken enthält es 2 At. Wasser, die es bei 100°, schneller bei 150° verliert. Bei stärkerem Erhitzen sintert es zusammen, giebt zuerst Benzoësäure und nicht brennbare Gase aus, darauf Dämpfe, die mit stark russender Flamme brennen. Das aus schwefelsaurem LaO dargestellte benzoësaure Salz hält hartnäckig geringe Mengen des ersten zurück, woher man stets etwas zu viel Lanthanoxyd findet.

1) 0,161 Grm. Substanz gaben bei 150° 0,045 Grm. ab, was einem Verluste von 9,937 p.C. Wasser entspricht. Das getrocknete Salz gab nach dem Glühen 0,049 Grm. LaO = 30,435 p.C.

2) 0,268 Grm. Substanz verloren bei 150° getrocknet 0,025 Grm. = 9,328 p.C. HO und gaben nach dem Glühen 0,081 Grm. LaO = 30,224 p.C.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
LaO	54,4	29,342	30,435	30,224
$C_{14}H_5O_3$	113,0			
2HO	18,0	9,709	9,937	9,328

Hippursaures Lanthanoxyd. Schwefelsaures Lanthanoxyd wird von einer wässerigen Lösung von Hippursäure nicht getrübt; dagegen giebt hippursaures Ammoniak nach einer kleinen Weile einen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss von $La\dot{\bar{S}}$ löst, nicht aber in hippursaurem Ammoniak. Der Niederschlag ist sehr deutlich krystallinisch, bildet Häute und zu Warzen verwachsene mikroskopische Krystalle. Unter dem Mikroskop bildet er schöne farblose Nadeln; in Säuren ist er leicht löslich, in Wasser, wie das benzoësaure Salz, nur schwer löslich. Aus der Mutterlauge kann durch Abdampfen noch einiges hippursaures Lanthanoxyd abgeschieden werden. Wenn das hippursaure LaO aus dem schwefelsauren Salze bereitet war, so hält es doch sehr hartnäckig nicht unbedeutende Mengen des Sulfats zurück, welches auch durch einen grossen Ueberschuss von hippursaurem Ammoniak nicht beseitigt werden kann. Desshalb stellt man es besser aus dem essigsauren Lanthanoxyd dar, wobei man ebenfalls zu bemerken hat, dass dieses das hippursaure LaO löst. Das lufttrockne Salz hat die Formel $LaO + C_{18}H_8NO_5 + 3HO$, bei 100—130°

verliert es das Krystallwasser, wenig höher erhitzt tritt Zersetzung ein, das Gewicht vermindert sich allmählich immer mehr, das Salz schrumpft stark zusammen, nimmt dabei eine schmutzigbraune Farbe an und verbreitet einen eben nicht unangenehmen Geruch, entwickelt Ammoniak und darauf brennbare Gase mit stark russender Flamme.

1) 0,136 Grm. lufttrocknes Salz (aus $\dot{La}\bar{A}c$ bereitet) gaben 0,029 Grm. LaO = 21,324 p.C.

2) 0,253 Grm. über SO_3 in der Luftleere getrocknetes Salz (wobei nur 0,001 Grm. hykroskopisches HO entwich) gaben bei 120° getrocknet 0,024 Grm. Verlust, welcher sich bis zu 130° nicht vermehrte, entsprechend, 9,486 p.C. HO. Der Rückstand lieferte nach dem Glühen 0,055 Grm. LaO = 21,739 p.C. des über SO_3 lufttrocknen Salzes.

	Atomgew.	Berechn.	Gefunden. 1.	Gefunden. 2.	Berechnet als HOfreies Salz.		
LaO	54,4	21,639	21,324	21,739	LaO	54,4	24,242
$C_{18}H_8NO_5$	170,0				Hip	170,0	75,758
3HO	27,0	10,739		9,486			

Essigsaures Lanthanoxyd. Essigsäure löst das Lanthanoxyd oder kohlensaure Lanthanoxyd unter Austreiben der Kohlensäure langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen. Wird die etwas saure Lösung zur Krystallisation unter eine Glocke mit Schwefelsäure und Aetzkalk gestellt, so scheidet sich das Salz in farblosen Nadeln und weissen Häuten ab. Es scheint die Zusammensetzung $LaO + C_4H_3O_3 + 2HO$ zu haben. Das Wasser lässt sich nicht ohne Zersetzung des Salzes vollständig durch erhöhte Temperatur austreiben. Gegen 120° beginnt schon die Zersetzung. In stärkerer Hitze backt das Salz zur fadenziehenden Masse zusammen, welche sich stark aufbläht. Das Verbrennen der Kohle geschieht leichter, als bei den andern Lanthanverbindungen. Die Krystalle fatisciren. Die Analyse gedenke ich später mit mehr Zuversicht geben zu können.

Vorstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Professor Werther und auf dessen Veranlassung ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm hiermit meinen Dank für die gütige Unterstützung auszusprechen, welche er mir hinsichtlich dieser Arbeit hat angedeihen lassen.

III.

Ueber die Entdeckung von Chrom bei Gegenwart von Eisen.

Von

F. H. Storer.

(Aus d. *Proceedings of the American Academy of arts and sciences. Vol. IV. p. 338.* Durch Prof. Rud. Böttger.)

Bisher pflegte man in der chemischen Analyse bei der Nachweisung von Chrom, sich der kaustischen Alkalien als Lösungsmittel für Chromoxydhydrat, zur Trennung desselben von anderen ihm beigemischten Oxyden zu bedienen. Durch die Arbeiten von Northcote und Church*) ist es aber erwiesen, dass eine geringe Menge von Chromoxyd in Gemischen mit vorwaltendem Mangan-, Kobalt-, Nickeloxydul oder Eisenoxyd, sich der Lösung in Alkalien entzieht. Ganz besonders störend in der Praxis zeigt sich in dieser Hinsicht das Eisenoxyd, welches in einem weit höheren Grade, als die übrigen genannten Basen, das Chrom zu verlarven pflegt. Für Anfänger in der Analyse ist diess sehr störend, insofern es ihnen meistens nicht gelingt, die Anwesenheit geringer Mengen von Chrom in eisenhaltigen Flüssigkeiten zu constatiren. Dasselbe kann zwar in einem solchen Falle nachgewiesen werden, wenn man den in diesen Flüssigkeiten durch Alkalien erzeugten gemischten Niederschlag von Eisenoxyd und Chromoxyd mit einem Gemenge von Salpeter und Soda schmelzt und den wässrigen Auszug dieser Masse dann auf Chromsäure prüft, indess pflegt der Anfänger diese Probe gewöhnlich nur, wenn sie ihm ausdrücklich vorgeschrieben wird, in Ausführung zu bringen. Die Operation ist überdiess umständlich und zeitraubend und eben desshalb für Praktikanten nicht sehr einladend, ja selbst von erfahrenen

*) *Quart. Journ. of the Chem. Soc. of London. Vol. IV. p. 53* oder chem.-pharm. Centralbl. 1853. p. 391.

Analytikern nur selten benutzt, wenn nicht die Farbe der Lösung oder eine vorhergehende Probe mit dem Löthrohr oder sonstige zufällige Indicien die wahrscheinliche Anwesenheit von Chrom in der Substanz andeuten.

Es ist klar, dass, wenn Chrom in dem vorhin erwähnten gemischten Niederschlage auf *sogenanntem nassen Wege* einfach und schnell oxydirt werden könnte, es auch leichter entdeckt werden und die Chance es zu übersehen sich vermindern würde.

Frommherz hat schon vor langer Zeit*) bemerkt, dass Chromsäure sich bildet, wenn die wässrige Lösung eines Chromoxydsalzes mit übermangansaurem Kali behandelt wird, eine Thatsache, welche seitdem auch durch Reynoso**) und noch später durch Cloëz und Guignet***) bestätigt wurde. Reynoso hat angedeutet, dass diese Reaction zur Entdeckung von Chrom benutzt werden könne, besonders wenn die Chromsäure, welche sich hierbei erzeugt, in Barreswil's†) *„Ueberchromsäure"* verwandelt werde.

Chancel††) andererseits hat bemerkt, dass auch beim Erhitzen einer Auflösung von Aetzkali, unter Mitwirkung von Bleisuperoxyd, das Chromoxyd in Chromsäure übergeführt werde, welches man leicht dadurch nachweisen könne, dass man das Filtrat mit Essigsäure ansäuere, wodurch chromsaures Bleioxyd abgeschieden werde; er schlägt desshalb vor, diese Reaction zur Entdeckung von Chrom zu benutzen.

Nach einer Anzahl von Versuchen habe ich mich überzeugt, dass in der That das Bleisuperoxyd ein ausgezeichnetes, wenn nicht das beste Mittel ist, Chromoxyd auf sogenanntem nassen Wege in Chromsäure überzuführen, und dass andererseits die eben erwähnte Verwandlung der Chromsäure in Ueberchromsäure *die charakteristischste*

---

*) Schweigger's Journ. für Chem. u. Phys. 1824. XLI, 281.

**) Dies. Journ. LIII, 126.

***) *Compt. rend. t. XLVII, 712.*

†) Dies. Journ. XXIX, 296.

††) *Compt. rend. t. XLIII, 928.*

Reaction auf Chrom ist, welche wir besitzen. Diese hier von mir erwähnte Thatsache soll nichts weiter beanspruchen, als frühere Angaben von Chancel und Reynoso zu ergänzen.

Ausser den Beobachtungen dieser Chemiker existirt über den in Rede stehenden Gegenstand noch eine Angabe von Balard*), wonach Chromoxyd sofort in Chromsäure verwandelt wird, wenn man es mit unterchloriger Säure digerirt; und eine andere von Carney**), wonach sich Chromsäure erzeugt, wenn ein galvanischer Strom durch eine schwache Aetzkalilösung, in welcher Chromoxyd (gleichviel ob Hydrat oder Anhydrat) suspendirt ist, geleitet wird.

Ich habe gefunden, dass Chromoxyd, ausser den erwähnten, auch noch durch verschiedene andere Körper auf nassem Wege in Chromsäure verwandelt werden kann; und dass die Anwesenheit von freiem Alkali in den meisten Fällen, weit entfernt zum Gelingen der Operation, wie frühere Beobachter (mit Ausnahme von Frommherz) glaubten, nothwendig zu sein, gar nicht wesentlich ist, indem die Oxydation selbst in stark gesäuerten Flüssigkeiten mit Leichtigkeit zu Wege gebracht werden kann.

Eine verdünnte Lösung von reinem Chromalaun wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit etwas Bleisuperoxyd versetzt und hierauf gekocht; die nach der Filtration gelb gefärbt erscheinende Flüssigkeit gab sofort Chromsäure zu erkennen, wenn sie mit einer verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd versetzt wurde, sie nahm nämlich dadurch eine prachtvolle blaue Farbe an, in Folge der Bildung von Ueberchromsäure.

Eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali, statt des Bleisuperoxyds, ergiebt dasselbe Resultat, gleich wie auch Mangansuperoxyd die Stelle des Bleisuperoxyds vertreten kann. Ja, es ist nicht einmal nöthig, das Gemisch einer höheren Temperatur auszusetzen. Eine verdünnte, mit Schwefel-

---

*) *Ann. de Chim. et de Phys. t. LVII, 266.*

**) *Proceedings of Boston Society of Natural History. VI, 409.*

säure angesäuerte Lösung von Chromalaun, mit einer geringen Quantität Bleisuperoxyd versetzt und in der Kälte hingestellt, lässt schon nach Verlauf von einer halben Stunde Spuren von Chromsäure erkennen, während nach 18 Stunden sich noch weit bedeutendere Mengen davon nachweisen lassen.

Eine ähnliche Solution, statt mit Bleisuperoxyd, mit Mangansuperoxyd behandelt, zeigte nach 18 Stunden gleichfalls eine deutliche Reaction auf Chromsäure. Eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali zu einer verdünnten Lösung von Chromalaun gesetzt, behielt in der Kälte ihre Purpurfarbe während 24 Stunden; warf man nach dieser Zeit Papierschnitzel in die Lösung, bis ihre Farbe zerstört war, und prüfte sie dann, so konnte eine nicht unbedeutende Menge von Chromsäure darin nachgewiesen werden.

Aehnliche Versuche wurden auch mit Lösungen von reinem Chromoxydhydrat in verdünnter *Schwefelsäure* mit fast ganz denselben Resultaten wiederholt, nur dass die Bildung von Chromsäure in der Kälte etwas weniger rasch von statten ging, als bei Anwendung von Chromalaun. Eine solche Lösung mit Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd behandelt, gab schon nach 2 Stunden, und weit reichlicher nach 24 Stunden, eine deutliche Reaction auf Chromsäure. Anlangend den Versuch mit der angesäuerten Lösung von übermangansaurem Kali, so wurde dieselbe nicht eher geprüft, als bis ihre Purpurfarbe verschwunden war, was erst nach 48 Stunden eintrat; die Flüssigkeit erschien jetzt gelb gefärbt und gab eine deutliche Reaction auf Chromsäure.

Eine Auflösung von Chromoxyd in verdünnter *Salpetersäure* wird beim Kochen mit Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd oder mit einer schwach durch Salpetersäure angesäuerten Lösung von übermangansaurem Kali in Chromsäure verwandelt; mit Mennige erhält man dasselbe Resultat, wenn gleich etwas langsamer. Die Einwirkung der genannten oxydirenden Stoffe erfolgt übrigens in der Kälte minder rasch als in der Wärme. Bei dem mit übermangansaurem Kali angestellten Versuche gab sich in der

Flüssigkeit erst, nachdem sie 24 Stunden gestanden hatte, Chromsäure deutlich zu erkennen; in der mit Bleisuperoxyd behandelten trat die Reaction auf Chromsäure erst nach 3 bis 4 Tagen ein, während in der mit Braunstein behandelten selbst nach Verlauf von 5 Tagen noch keine Chromsäure bemerkbar war.

Wenn zur Auflösung von Chromoxyd, statt Schwefel- oder Salpetersäure, *verdünnte Salzsäure* genommen wird, so erhält man, wenigstens bei Benutzung von Braunstein und übermangansaurem Kali, ein ganz gleiches Resultat, und zwar sowohl in der Kälte wie in der Wärme. Mit Bleisuperoxyd fallen die Resultate weniger befriedigend aus, indem es mir nicht hat gelingen wollen, damit die Bildung von Chromsäure zu bewerkstelligen, jedoch bin ich nicht ganz sicher, ob sich nicht wenigstens geringe Spuren der Säure dennoch gebildet haben. Die Umwandlung des Bleisuperoxyds in unlösliches Bleichlorid ist wahrscheinlich Schuld an dem Nichtauftreten von Chromsäure.

In *concentrirter Schwefelsäure* wird Chromoxyd in der Kälte, unter Mitwirkung von Bleisuperoxyd, augenscheinlich langsam in Chromsäure übergeführt, da die resultirende Flüssigkeit erst nach 18 bis 24 stündigem Stehen durch ihre Gelbfärbung die Anwesenheit genannter Säure zu erkennen giebt. Weit rascher erfolgt die Einwirkung beim Erwärmen der Flüssigkeit, indem sich dieselbe sofort schön gelb färbt. Indess habe ich es ziemlich schwierig gefunden, die Gegenwart von Chromsäure bestimmt darin nachzuweisen, weil sich die Flüssigkeit beim Vermischen mit Wasser zu zersetzen scheint.

Mit Mangansuperoxyd erhält man beim Kochen leicht eine gelbe Lösung, während in der Kälte, selbst nach Verlauf von 5 Tagen noch keine bemerkbare Einwirkung stattgefunden hatte.

Erhitzt man eine Auflösung von Chromoxyd in concentrirter Schwefelsäure mit einer kleinen Quantität von chlorsaurem Kali, so bildet sich Chromsäure. Mit sehr verdünnter Schwefelsäure erfolgt diess nicht sofort; wenn man aber die Flüssigkeit einige Zeit hindurch kocht, mithin die Säure etwas concentrirter wird, so sieht man das

Chrom sich theilweis oxydiren. Substituirt man das chlorsaure Kali durch Salpeter, so erfolgt keine solche Reaction.

Eine Auflösung von Chromoxyd in *concentrirter Salpetersäure* wird durch Bleisuperoxyd in der Kälte langsam oxydirt; nach Verlauf von 18 Stunden bemerkt man schon deutliche Anzeichen einer stattgefundenen Oxydation. Beim Erhitzen der Flüssigkeit erfolgt die Oxydation augenblicklich. Auch bei Behandlung einer Auflösung von Chromoxyd in concentrirter Salpetersäure mit Mennige verwandelt sich das Chromoxyd in der Wärme sofort in Chromsäure. Mit Mangansuperoxyd dagegen behandelt, sah ich weder in der Kälte noch in der Wärme Chromsäure sich bilden. Wird eine Auflösung von Chromoxyd in concentrirter Salpetersäure mit einer geringen Quantität von chlorsaurem Kali erhitzt, so setzt sich das Chrom rasch und vollständig in Chromsäure um; bei einer Auflösung von Chromoxyd in sehr verdünnter Salpetersäure findet ein ähnlicher Vorgang nicht statt. Wird dem chlorsauren Kali Salpeter substituirt, so sieht man keine Chromsäure entstehen.

Mit einer Auflösung von Chromoxyd in *concentrirter Salzsäure* wurden bei Behandlung mit den erwähnten oxydirenden Agentien nur negative Resultate erzielt. Als allgemeine Regel kann es gelten, das Chromoxyd bei Anwesenheit von freier Chlorwasserstoffsäure nicht leicht höher zu oxydiren ist, eine Thatsache, welche in Uebereinstimmung steht mit der wohlbekannten reducirenden Eigenschaft, welche diese Säure auf Chromsäure oder deren Salze ausübt*).

Das in verdünnten wässrigen Lösungen fixer Alkalien aufgelöste oder darin nur suspendirte Chromoxyd verwandelt sich, selbst in der Kälte, unter Mitwirkung von Blei- und Mangansuperoxyd, so wie von übermangansaurem Kali leicht in Chromsäure, und mit ganz besonderer Schnelligkeit und Vollständigkeit von Brom. Jod scheint ähnlich wie Brom zu wirken, wenigstens beim Erhitzen

*) Man vergleiche Rose's *Handb. der analyt. Chemie.* (Ausgabe 1851.) Bd. I, p. 355.

des Gemisches, die Oxydation erfolgt aber minder rasch. Chromsäure sieht man auch beim Erhitzen eines Gemisches von Chromoxyd und Aetzalkalilösung mit *Quecksilberoxyd* oder mit *Chlorkalk* entstehen, während mit Zinn- und Arsensäure keine Oxydation erfolgt. Mennige, anstatt des Bleisuperoxyds, erweist sich als völlig unwirksam, indem sie bei Anwesenheit eines Alkalis ihre oxydirende Wirkung gänzlich einzubüssen scheint.

Mit Ammoniak gemischt, sieht man das Chromoxyd in der Wärme unter Mitwirkung von Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd und übermangansaurem Kali sich ebenfalls leicht oxydiren; in der Kälte erfolgt die Einwirkung langsamer. Brom erzeugt in dem ammoniakalischen Gemisch keine Chromsäure, ein Resultat, das nicht wundern darf, wenn man die heftige Reaction bedenkt, welche bei Aufeinanderwirkung von Brom und Ammoniak einzutreten pflegt.

Beim Studium der Reactionen, die ich hier beschrieben, bemerkte ich bald, dass keine der bisher üblichen Prüfungsweisen auf Chromsäure, insbesondere die der Erzeugung von schwerlöslichen Niederschlägen chromsaurer Metallsalze, scharf genug sei. Denn ausser dem Kennzeichen der gelben Farbe, wodurch sich die chromsauren Salze sowohl wie deren Lösungen auszeichnen, die aber weit entfernt ist, ein charakteristisches Merkmal zu sein, giebt es meines Wissens keine Methode zur Nachweisung von Chrom, welche so schnell zum Ziele führt und einer so allgemeinen Anwendung fähig ist, als die Benutzung von *Wasserstoffsuperoxyd*, behufs der Umwandlung von Chromsäure in Ueberchromsäure. Da ich, wie Reynoso, gezwungen war, mich ihrer zu bedienen, fand ich sie ohne allen Vergleich weit empfindlicher und charakteristischer, als alle zu gleichem Zweck bisher in Vorschlag gebrachte Methoden. In Verbindung mit der gelben Farbe, welche, wie gesagt, chromsauren Salzsolutionen eigen ist, liefert sie eine Probe von ausserordentlicher Feinheit und Eleganz. Sie beruht nämlich darauf, dass, wenn eine Flüssigkeit, welche Spuren von Chromsäure enthält, zu einer *verdünnten* Lösung von Wasserstoffsuperoxyd geschüttet wird, sich

Ueberchromsäure erzeugt*). Diese ertheilt der Flüssigkeit eine schöne, obwohl schnell wieder verschwindende, mehr oder weniger *dunkelblaue* Farbe. Da sich aber, wie Barreswil zuerst beobachtet hat, die Ueberchromsäure ausserordentlich leicht mit *Aether* verbindet, so scheidet diese sich beim Schütteln damit aus der wässrigen Lösung aus; letztere wird dadurch entfärbt, *der Aether dagegen gebläut.* Ueberhaupt zeigt sich die Ueberchromsäure und deren Farbe haltbarer in Aether als in Wasser. Die Details des bei dieser Probe zu beachtenden Verfahrens finden sich verzeichnet in Barreswil's Aufsatze *„über eine neue Säure des Chroms“***).

Besonders günstige Resultate habe ich bei Befolgung nachstehender Verfahrungsweise erzielt. Eine Lösung gewöhnlichen Wasserstoffsuperoxyds (welches zu der hier in Rede stehenden Reaction nicht eben völlig rein zu sein braucht) erhält man leicht, indem man Baryumsuperoxyd mit etwas Wasser in einem Porcellanmörser zerreibt und die teigartige Masse dann in kleinen Portionen, unter Umrühren mit einem Glasstabe, in mit 4 bis 5 Theilen Wasser verdünnte gewöhnliche Salzsäure einträgt. Das so bereitete unreine Wasserstoffsuperoxyd kann ohne die mindeste Zersetzung lange Zeit aufbewahrt werden. Ein Stück Baryumsuperoxyd von der Grösse einer Erbse ist mehr als hinreichend, um 150 C.C. solchen Wasserstoffsuperoxyds zu bereiten. Bei Anwendung desselben zu genanntem Zwecke werden circa 6 bis 8 C.C. in ein nicht allzuweites Reagensglas gebracht und hier mit einer ½ Centim. dicken Schicht Aether überschüttet. Die Lösung, von der man glaubt, dass sie Chromsäure enthalte, wird nun in ganz kleinen Portionen dazu gebracht, das Reagensglas mit dem Daumen verschlossen, und nach jedem Eintragen der Lösung einige Male langsam umgedreht, um die Aufnahme der Ueberchromsäure im Mo-

*) Es ist wesentlich, dass die Lösungen hierbei *verdünnt* seien, weil in concentrirten Lösungen sich keine Ueberchromsäure bilde oder falls sie sich bildet, sie sich doch augenblicklich wieder zerset

**) Dies. Journ. XXIX, 296.

mente ihrer Bildung durch den Aether zu befördern. Ein heftiges Schütteln oder Bewegen der Mischung ist zu vermeiden, insofern diess eine sofortige Zerstörung der blauen Farbe zur Folge haben könnte. Der Erfolg einer solchen Probe darf niemals als befriedigend betrachtet werden, wenn nicht eine Blaufärbung des *Aethers* eintritt, da bekanntlich viele Chromsalze an sich schon ihren wässrigen Lösungen eine bläulich violette Farbe ertheilen, die jedoch in sofern mit der Farbe der Ueberchromsäure nicht leicht zu verwechseln ist, als solche nur das Wasser nicht aber den Aether zu bläuen vermag, in Folge ihrer absoluten Unlöslichkeit in Aether.

Hierbei mögen nun folgende Versuche zur Bestätigung der Schärfe und Feinheit der genannten Reaction dienen. Eine Normalsolution, welche aus 1 Gewichtstheil doppeltchromsaurem Kali und 20000 Gewichtstheilen Wasser bereitet war, erzeugte eine deutlich erkennbare Bläuung des Aethers, als sie mit Wasserstoffsuperoxyd von vorerwähnter Beschaffenheit behandelt wurde. Eine Lösung von 1 Theil chromsaurem Kali in 30000 Theilen Wasser gab gleichfalls noch eine erkennbare Reaction, obwohl die blaue Farbe des Aethers weniger tief erschien als in vorgenanntem Versuche. Bei einer Lösung von 1 Th. chromsaurem Kali in 40000 Theilen Wasser trat eine schwache, immerhin aber noch erkennbare Reaction ein.

Auf gleiche Weise habe ich sogar die Anwesenheit von Chromsäure constatiren können in der wässrigen Lösung einer Boraxperle von gewöhnlicher Grösse, die ich beim Schmelzen mit etwas Chromoxyd in der Oxydationsflamme mittelst des Löthrohrs erzeugt hatte. Schon Plattner*) hat bekanntlich die Vermuthung ausgesprochen, dass die gelbliche Farbe, welche Chromverbindungen dem Borax in der Oxydationsflamme ertheilen, der Bildung von Chromsäure beizumessen sei. Ich zweifle aber, dass dieses Factum durch specielle Versuche jemals wirklich constatirt worden ist.

---

*) Vergleiche dessen „*Probirkunst mit dem Löthrohre*" (1853), p. 144.

Ebenso sind verschiedene Versuche von mir angestellt worden, um zu ermitteln, ob eine Anwesenheit von Eisenoxyd die Oxydation des Chromoxyds beeinträchtige. Gewogene Mengen von schwefelsaurem Eisenoxydul wurden zu dem Ende mit Salpetersäure behandelt, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd überzuführen und dann die Lösung mit einer gewogenen Menge Chromalaun gemischt, die Flüssigkeit hierauf mit einem geringen Ueberschuss von Aetzammoniak versetzt und gekocht. Nach erfolgtem Aussüssen des hierbei entstandenen Niederschlags wurde derselbe mit oxydirenden Substanzen behandelt.

Ich operirte mit Mischungen nachstehender Zusammensetzung:

	Grm.		Grm. od.	p.C.
1)	$3{,}00\ FeO,SO_3 + 7\ Aq.$ +	$= FeO_{1\frac{1}{2}}$	0,8633	84,81
	$1{,}00\ KaO,SO_3 + Cr_2O_3,3SO_3 + 24\ Aq.$	Cr_2O_3	0,1546	15,19
2)	$3{,}00\ FeO,SO_3 + 7\ Aq.$ +	$= FeO_{1\frac{1}{2}}$	0,8633	91,78
	$0{,}50\ KaO,SO_3 + Cr_2O_3,3SO_3 + 24\ Aq.$	Cr_2O_3	0,0773	8,22
3)	$5{,}00\ FeO,SO_3 + 7\ Ag.$ +	$= FeO_{1\frac{1}{2}}$	1,4389	97,38
	$0{,}25\ KaO,SO_3 + Cr_2O_3,3SO_3 + 24\ Aq.$	Cr_2O_3	0,0387	2,62
4)	$10{,}00\ FeO,SO_3 + 7\ Aq.$ +	$= FeO_{1\frac{1}{2}}$	2,8777	98,73
	$0{,}25\ KaO,SO_3 + Cr_2O_3,3SO_3 + 24\ Aq.$	Cr_2O_3	0,0387	1,27
5)	$20{,}00\ FeO,SO_3 + 7\ Aq.$ +	$= FeO_{1\frac{1}{2}}$	5,7554	99,33
	$0{,}25\ KaO,SO_3 + Cr_2O_3,3SO_3 + 24\ Aq.$	Cr_2O_3	0,0387	0,67

Ein Quantum des mit Ammoniak aus jedem dieser 5 Originalgemische erhaltenen Niederschlags wurde in Salzsäure gelöst, ein Theil dieser Flüssigkeit mit einem Ueberschuss einer kalten Auflösung von kohlensaurem Kali von 1,305 spec. Gew. versetzt, und ein anderer Theil mit einem Ueberschuss einer Aetznatronlösung von 1,07 spec. Gew. behandelt. Nachdem die alkalischen Gemische bei Abschluss der Luft 18 Stunden lang in der Kälte ruhig gestanden, wurden sie filtrirt und das *Filtrat* z völligen Trockne verdampft. Bei näherer Prüfung die eingetrockneten Filtrate auf einen Gehalt an

gab sich keine Spur davon in denselben zu erkennen, noch vermochte man nach erfolgter Behandlung derselben mit Bleisuperoxyd in der Siedhitze irgend wie Chromsäure darin zu entdecken. Ein anderes Quantum des auf vorhin erwähnte Art mit Ammoniak erhaltenen Niederschlags ward von Neuem in Salzsäure gelöst, diese Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Aetznatron versetzt, hierauf etwas Bleisuperoxyd hinzugefügt und dann das Ganze 2 bis 3 Minuten lang stark gekocht. Nach erfolgter Filtration erhielt man eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die auf die vorhin bezeichnete Weise mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, eine ganz unzweideutige Reaction auf Chromsäure zu erkennen gab.

Das Chromoxyd in den durch das Ammoniak in den fünf erwähnten Originalflüssigkeiten erzeugten Niederschlägen wurde auch leicht in Chromsäure übergeführt, wenn diese wohlausgesüssten, alkalifreien Niederschläge mit Brom in der Wärme behandelt wurden, dessgleichen wenn sie in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und dann die Auflösung, mit etwas chlorsaurem Kali versetzt, erwärmt wurden. Die Anwesenheit von Chrom konnte übrigens sehr leicht in der Probe No. 1 und 2 nachgewiesen werden, wenn man das Gemisch von dem durch Ammoniak erzeugten Niederschlag nebst der es bedeckenden alkalischen Flüssigkeit direct mit Braunstein oder übermangansaurem Kali kochte. Anderweitige Reagensversuche mit diesen Substanzen vorzunehmen habe ich in sofern unterlassen, als sie voraussichtlich sämmtlich minder evidente Resultate geliefert haben würden, als die hier von mir bezeichneten.

Erwähnen will ich noch, dass die Versuche, welche ich mit dem Niederschlage von dem Originalgemisch No. 5 angestellt, mit Quantitäten in Ausführung gebracht wurden, welche kaum 2 bis 3 Grm. wogen, während das Gesammtgewicht des feuchten Niederschlags von No. 5 etwas mehr als 100 Grm. betrug.

Unter den verschiedenen Agentien, welche fähig sind Chromoxyd bei Gegenwart von Eisenoxyd zu oxydiren, lässt sich auf den ersten Blick nicht sogleich entscheiden,

welches wohl im Allgemeinen das geeignetere ist. Brom scheint zwar bei Anwesenheit von Alkalien das kräftigste Oxydationsmittel abzugeben, allein da die saure Lösung des Wasserstoffsuperoxyds, deren man sich bei der Prüfung bedient, auf jedes in der alkalischen Flüssigkeit sich bildende Bromid zersetzend einwirkt und Brom in Freiheit treten lässt, dessen Farbe sich dann dem Aether mittheilt, so wird dadurch die Reaction bedeutend geschwächt. Einen ähnlichen Uebelstand erzeugt die Anwendung von Jod. Und obwohl diesem dadurch einigermaassen vorgebeugt werden kann, dass man das freie Alkali durch Salpetersäure neutralisirt, und zur Austreibung des Broms das Gemisch einige Minuten lang erhitzt, so bleibt doch immer noch das dagegen einzuwenden, dass die Flüssigkeit dadurch allzusehr verdünnt wird.

Chlorsaures Kali in Verbindung mit concentrirter Salpetersäure ist in mancher Hinsicht ebenfalls ein sehr geeignetes oxydirendes Agens, indess ist seine Anwendung auch nicht ganz vorwurfsfrei, insofern leicht einige in der Solution zurückbleibende Zersetzungsproducte des Chlorats der Bildung von Ueberchromsäure hinderlich zu sein scheinen, und überdiess auch, falls etwas Chromnitrat in der Flüssigkeit der Oxydation entgeht, dieses dem Wasserstoffsuperoxyde eine bläuliche Farbe ertheilt, welche, obwohl in Aether unlöslich, immerhin durch ihre Anwesenheit die Entdeckung geringer Spuren von Ueberchromsäure erschwert. Diess bezieht sich auf jeden Oxydationsprocess, bei welchem *concentrirte Salpetersäure* in Anwendung kommt. Beide Inconvenienzen können indess leicht dadurch vermieden werden, dass man die salpetersäurehaltige Flüssigkeit mit einer hinreichenden Menge Wassers verdünnt und eine etwas grössere Quantität Aether als gewöhnlich erforderlich ist, hinzufügt. In jedem Fall, wo *Untersalpetersäure* erzeugt wird, löst sich solche in dem Aether auf und kann das Entstehen der blauen Farbe der Ueberchromsäure dadurch beeinträchtigt werden.

Braunstein ist nicht nur ein weniger oxydirendes Agens als Bleisuperoxyd, sondern das Chromat, welches sich bei seinem Gebrauche erzeugt, färbt auch die Solu-

tion minder stark; letzteres bezieht sich auch auf übermangansaures Kali, dessen Anwendung überdiess noch den Uebelstand zeigt, dass seine eigene intensive Farbe, selbst wenn es nur in ganz geringem Ueberschuss vorhanden ist, erst zerstört werden muss, bevor man zur Prüfung der Flüssigkeit auf Chromsäure schreiten kann.

Da nun, wie ich gezeigt habe, Chancel's Reagens, nämlich das *Bleisuperoxyd*, fähig ist, Chromoxyd *selbst bei Anwesenheit eines grossen Ueberschusses von Eisenoxyd* zu oxydiren und keinen der Nachtheile zeigt, welche wir bei den übrigen mehrerwähnten oxydirenden Substanzen kennen gelernt, überdiess auch das bei seinem Gebrauche in alkalischen Flüssigkeiten entstehende Chromat eine *intensiv gelbe* Farbe besitzt, so verdient dasselbe vor allen zu genanntem Zwecke empfohlenen Mitteln den Vorzug.

Man muss jedoch bedenken, dass diese Gelbfärbung, obschon äusserst bezeichnend, dennoch kein eigentlich *charakteristisches* *) Merkmal abgiebt, und dass die Anwesenheit selbst einer nicht ganz unbeträchtlichen Quantität von Chromsäure oder chromsauren Verbindungen in einer Flüssigkeit auf die gewöhnliche Weise kaum zu entdecken ist. Erhitzte man z. B. einen Theil des durch Ammoniak aus der vorhin genannten Mischung No. 3 erhaltenen Niederschlags (in welchem mehr als 2,5 p.C. Chromoxyd enthalten ist) mit Aetznatronlösung und etwas Bleisuperoxyd, und säuerte das gelb gefärbte Filtrat dann schwach mit Essigsäure an, mit der Vorsicht, das Ganze nicht allzusehr zu verdünnen, so sah man selbst nach 48 Stunden darin noch keinen Niederschlag sich bilden. Die Flüssigkeit hatte nach wie vor ihre gelbe Farbe behalten, erzeugte aber mit Wasserstoffsuperoxyd und Aether behandelt, augenblicklich eine Blaufärbung des letzteren. Selbst in der gelben alkalischen chromsauren Bleilösung des Versuchs No. 1 konnte beim Neutralisiren derselben mit

---

*) Vielleicht, dass eine Prüfung solcher gelb gefärbten Flüssigkeiten mit dem *Prisma*, wie diess Gladstone in den *Quart. Journ. of the Chem. Soc. X, p. 79* vorgeschlagen, mit Erfolg auf Chromsäure wird vorgenommen werden können.

Essigsäure kein Niederschlag unmittelbar erzeugt werden; erst nach Verlauf einer geraumen Zeit sah man ihn sich bilden.

Wenn *concentrirte* alkalische Lösungen bei der Oxydation von chromoxydhaltigen Niederschlägen durch Bleisuperoxyd in Anwendung gebracht werden, erscheint es rathsam, sie vor dem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und Aether *gehörig anzusäuern*, widrigenfalls die Reaction bezüglich der Blaufärbung des Aethers gänzlich ausbleiben würde. Diese Vorsichtsmaassregel kann aber ausser Acht gelassen werden, falls man sich nur verdünnter alkalischer Lösungen bedient. — Die hier besprochenen Oxydationsmethoden des Chroms sind selbstverständlich in einer grossen Menge von Fällen anwendbar. Hier war es mir vorzugsweise nur darum zu thun, ihre Vorzüge bei der Nachweisung von Chrom in Gegenwart eines *grossen Ueberschusses von Eisen* hervorzuheben, da eine Verbesserung des seither gebräuchlichen Verfahrens in dieser Hinsicht sehr wünschenswerth erschien. In der That dürfte auch, mit Ausnahme der Löthrohrprobe, *keine* der bisher bekannten Methoden zur Nachweisung von Chrom sich mit der hier zur Sprache gebrachten hinsichtlich ihrer Schärfe und Genauigkeit messen können.

Es liesse sich vielleicht der Einwand machen, dass Wasserstoffsuperoxyd unter gewissen Umständen doch vielleicht auch im Stande sei, Ueberchromsäure zu erzeugen, wenn es statt mit chromsäurehaltigen Flüssigkeiten, bloss mit *chromoxydhaltigen* zusammentreffe. In der That muss es beim ersten Blick auffallen, wenn dem nicht so sein sollte. Ich habe aber diese Umbildung niemals bewerkstelligen können, obgleich ich eine sehr grosse Anzahl von Versuchen in dieser Richtung angestellt, sowohl mit Gemischen und Auflösungen von Chromoxyd in Mineralsäuren wie in Alkalien, und zwar bei den verschiedensten Temperatur- und Concentrationsgraden. Kurz ich habe nichts entdecken können, was im Geringsten obigen Einwand rechtfertigen könnte.

So habe ich unter anderen gefunden, dass wenn man Baryumsuperoxyd zu einer Auflösung von Chromoxydhydrat

in kaustischem Alkali fügt und das Gemisch erhitzt, lediglich nur eine gewisse Quantität *Chromsäure* sich erzeugt; in der Kälte fand keine derartige Reaction statt. Bei Behandlung des Chromoxyds mit Aetzammoniak und Baryumsuperoxyd in der Kälte wird dasselbe in ein violett gefärbtes basisches Chromoxydammoniak verwandelt. Kocht man aber das Gemisch, so bildet sich eine Quantität chromsaurer Baryt. Wird Chromoxyd statt in Alkalien in *Säuren* aufgelöst und dann mit Baryumsuperoxyd behandelt, so sieht man es weder in der Kälte, noch beim Erhitzen des Gemisches in Chromsäure übergeführt werden.

Nachschrift des Uebersetzers. Nach dem Vorgange Storer's, der, wie wir in obigem Aufsatze gesehen, das *Wasserstoffsuperoxyd in Verbindurg mit Aether* als ein vorzügliches Reagens auf *Chromsäure* erkannt, und dem des Prof. Schönbein, welcher neuerdings in seinen fortgesetzten Beiträgen zur näheren Kenntniss des Sauerstoffs*), umgekehrt, *eine verdünnte Lösung von Chromsäure unter Mitanwendung von Aether*, als ein sehr empfindliches Reagens auf *Wasserstoffsuperoxyd* mit Vortheil in Anwendung gebracht, wird es sicherlich Manchem erwünscht sein, hier nachträglich, in der Voraussicht, es werde genanntes Reagens auf Chrom von nun an eine weit häufigere praktische Anwendung in der analytischen Chemie finden, als bisher, noch die Bereitungsweise eines *Wasserstoffsuperoxyd haltigen Aethers* kennen zu lernen, die von Jedermann augenblicklich und mit grosser Leichtigkeit in Ausführung zu bringen ist.

Da ich mich nämlich überzeugt, dass ein Gemisch von Aether und Wasserstoffsuperoxyd sich eine ungewöhnlich lange Zeit hindurch *völlig unzersetzt* aufbewahren lässt, was sich bekanntlich von *säurefreiem*, *reinem* Wasserstoffsuperoxyde nicht sagen lässt, so thut man in der That gut, sich das genannte *Gemisch* als Reagens vorräthig zu halten. Zu dem Ende nehme man, in Ermangelung von Baryumsuperoxyd (dessen Bereitung bekanntlich mit man-

*) Vergl. dies. Journ. LXXIX, 65.

cherlei Umständlichkeiten verknüpft ist) ein etwa haselnussgrosses Stück von Steinöl oberflächlich befreiten *Natriums*, erhitze dasselbe in einem kleinen, mehr flachen als tiefen, etwas geneigt gestellten Porcellanschälchen über einem einfachen Bunsen'schen Gasbrenner so stark, dass es in Fluss geräth und sich unter freiem Zutritte der Luft, beim Umrühren mit einem dünnen Eisenstäbchen, flammend entzündet. Man sieht es dann, unter Ausstossung weisser Dämpfe und unter Verbreitung eines höchst intensiven gelben Lichtes ganz ruhig abbrennen, mit Hinterlassung eines gelblich gefärbten Rückstandes, eines Gemisches von Aetznatron und Natriumsuperoxyd. Sobald das Glimmen dieses Rückstandes aufgehört, thut man gut, ihn sogleich noch im warmen Zustande von der meist sehr stark corrodirten Innenwand des Porcellanschälchens mittelst einer elastischen, vorn etwas abgerundeten und mässig geschärften Messerklinge ohne Zeitverlust zu entfernen und in einem verschlossenen Gläschen aufzubewahren.

Will man nun den Wasserstoffsuperoxyd haltigen Aether bereiten, so trägt man von diesem unreinen Natriumsuperoxyd in kurzen Intervallen ganz kleine Partikel in etwa 1 Unze höchst verdünnte Schwefelsäure (aus 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 24 Th. Wasser bestehend) ein, während man dafür sorgt, dass das am besten in einem etwas hohen und schmalen Cylinderglase befindliche Säuregemisch sich bei diesem Eintragen nicht erwärmt. Nach 3 oder 4maligem Eintragen des Superoxyds füllt man das Cylinderglas bis reichlich auf ¼ seiner Länge mit Aether, verschliesst das Glas mit der Hand und schüttelt den Inhalt desselben einige Mal tüchtig durch, lässt absetzen, und die Flüssigkeitssäule sich wiederum in zwei scharf getrennte Schichten theilen. Die obere, aus Wasserstoffsuperoxyd haltigem Aether bestehend, wird nun vorsichtig in ein anderes vollkommen trocknes Glas übergefüllt und aufbewahrt, und dieses Schütteln, Ueberfüllen und Ansammeln *neuer* Portionen von Aether *so oft* wiederholt, bis eine kleine Probe desselben bei Zusatz oder 2 Tropfen einer 100fach mit Wasser verdün wöhnlichen Chromsäure, beim Umschütteln

intensiv blau färbt. Man gewinnt auf diese Weise mit verhältnissmässig sehr geringen Mengen Natriumsuperoxyds in ganz kurzer Zeit ziemlich grosse Quantitäten von Wasserstoffsuperoxyd haltigem Aether, der sich, wie gesagt, unzersetzt sehr lange Zeit aufbewahren lässt.

IV.

Ueber Methstannäthyloxyd und dessen Verbindungen.

Von

Dr. **Paul Kulmiz.**

Obwohl schon im Jahre 1852 von Herrn Prof. Löwig jedes der Stannäthylradicale für sich gesondert, bestimmt und über sein Verhalten gegen einige Reagentien geprüft wurde, so fehlt doch bis jetzt noch eine umfangreichere Untersuchung über die chemischen Verhältnisse und Verbindungen irgend eines der Radicale, die das Zinn mit dem Methyl, Aethyl oder Amyl bildet*), und wurde ich von Herrn Prof. Löwig aufgefordert, mich einer derartigen Arbeit zu unterziehen und speciell das Methstannäthyl einer genaueren Betrachtung zu unterwerfen, deren Resultate die folgende Abhandlung enthält.

Bei der Darstellung der Stannäthyle verfolgte ich den von Löwig beschriebenen Weg, indem ich auf eine Legirung von 6 Theilen Zinn und 1 Theil Natrium Jodäthyl einwirken liess. Die Legirung wurde fein gepulvert, mit Sand gemengt, in kleine Kölbchen mit gut verschliessendem Kork geschüttet und nur Jodäthyl hinzugegossen, bis die Masse einen zähen Brei bildete. Um die Operation

---

*) Die Abhandlung von Cahours (*Ann. de Chim. et de Phys. LVIII. Janvier. p. 1)*, worin dieser Chemiker auch näher auf sein Stannsesquiäthyl eingeht, erschien erst, als ich meine Arbeiten fast ganz beendet hatte.

zu beschleunigen, fügte ich dem Jodäthyl einige Tropfen absoluten Alkohol hinzu, worauf denn nach circa 5 Minuten eine sehr lebhafte Reaction und eine so grosse Wärmeentwickelung stattfand, dass ein Theil des Jodäthyls überdestillirte und die Masse staubigtrocken wurde. Als nach vier- bis fünfmaliger Behandlung mit Jodäthyl eine Einwirkung desselben auf die angewandte Legirung nicht mehr wahrzunehmen war, und eine Probe des Kolbeninhaltes, in Wasser gebracht, keine Wasserstoffentwickelung mehr veranlasste, wurden die erkalteten Kolben in einen mit Aether ungefähr so weit angefüllten Ballon, dass nur noch der Inhalt der Kölbchen darin Platz hatte, und noch ein bequemes Umschütteln möglich war, entleert, und diese Mischung, die durch die Einwirkung des Wassers des Aethers auf das noch unzersetzte Natrium in Wallung kam, öfter umgeschüttelt, bis sie eine braungelbe Farbe annahm. Darauf liess ich dieselbe einige Stunden, nachdem der Ballon lose zugedeckt war, ruhig stehen, goss die klare Lösung in einen Kolben ab, setzte ungefähr den zehnten Theil des angewandten Aethers an Alkohol hinzu und destillirte nun den Aether ab. Mit dem ätherischen Destillat wurde die ursprüngliche Masse wieder ausgezogen, der Aether wieder abdestillirt und dieses Verfahren nochmals wiederholt. Zuletzt blieb ein dunkel gefärbtes Oel, welches nach Löwig's Untersuchungen wesentlich aus Stannäthyl = SnAe und dem Radical Sn_6Ae_4 besteht, und eine etwas milchig getrübte alkoholische Schicht zurück, die von dem dunkel gefärbten Oel, noch heiss abgegossen, nach 24stündigem, ruhigen Stehen ein gelbes öliges Liquidum abschied, während die darüber stehende Flüssigkeit ganz klar geworden war. Letztere wurde abgegossen, und nun portionsweise Wasser zu derselben gefügt, bis ein weiterer Zusatz keine Trübung mehr hervorrief und beim Zusammentreffen einer Probe der alkoholischen Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd keine Reduction zu metallischem Silber erfolgte, sondern nur die Entstehung von Jodsilber veranlasst wurde. Auf diese Weise können, wie Löwig ausführlich gezeigt hat, die verschiedenen Radicale am besten von einander ge-

trennt werden. Zuerst hatte sich in dem dunkel gefärbten Oel das Radical Sn_6Ae_4 und das Stannäthyl SnAe, bei dem Erkalten der heissen alkoholischen Solution specifisch das Acestannäthyl Sn_4Ae_3, und bei dem fractionirten Fällen mit Wasser zuerst Stannäthyl mit Methylenstannäthyl, Sn_2Ae_2, Acestannäthyl, Sn_4Ae_3, und Elaylstannäthyl gemengt und zuletzt das Aethstannäthyl, Sn_4Ae_5, und das Methstannäthyl, Sn_2Ae_3, ausgeschieden. Die nach der Gewinnung der genannten Radicale rückständig gebliebene, klare alkoholische Flüssigkeit, in der sich Löwig's Erfahrungen nach die Jodverbindungen der verschiedenen Stannäthyle befanden, wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen, und sämmtliche erhaltene Radicale, mit Ausnahme des dunkel gefärbten Oeles, das für sich aufbewahrt wurde, wieder in warmem Alkohol gelöst, und darauf zu dieser Solution so lange Jod bei gewöhnlicher Temperatur hinzugefügt, als noch dessen Farbe verschwand.

Diese, durch einen kleinen Ueberschuss von Jod schwach roth gefärbte Lösung schüttelte ich nun mit frisch gefälltem und mit Alkohol ausgesüsstem Silberoxyd, bis dieses nicht mehr verändert wurde, filtrirte die Lösung ab, entfernte durch Destillation den grössten Theil des Alkohols und erhielt so endlich eine ölige, schwere Flüssigkeit, in der sich das Methstannäthyloxydhydrat und Aethstannäthyloxydhydrat gelöst befanden*). Obwohl sich diese beiden Oxydhydrate schon auf die Weise von einander sondern liessen, dass man durch fractionirte Krystallisation zuerst das Aethstannäthyloxydhydrat, welches ein geringeres Löslichkeitsvermögen als das Methstannäthyloxydhydrat besitzt, sich abscheiden lässt, so ist doch diese Trennungsweise, da die Löslichkeitscapacität beider Oxydhydrate nicht bedeutend genug differirt, und die

*) In Alkohol ist nur das Meth- und Aethstannäthyloxyd löslich. Die Oxyde der anderen Stannäthylradicale scheiden sich bei dieser Behandlung als weisses Pulver ab und können, nachdem man die Lösung des Meth- und Aethstannathyloxydes abfiltrirt hat, leicht durch Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure in die entsprechenden Chlorverbindungen verwandelt und nun durch Alkohol aufgenommen werden.

Krystallformen beider nur mit Schwierigkeit unterschieden werden können, weniger zweckmässig als die von Löwig angewandte, der die beiden Oxydhydrate in die entsprechenden schwefelsauren Salze überführt und nun das weit geringere Löslichkeitsvermögen und den deutlichen Unterschied in der Krystallform des schwefelsauren Aethstannäthyloxydes benutzt, um das schwefelsaure Methstannäthyloxyd von ihm zu trennen. Daher setzte ich zu den Oxydhydraten so lange Schwefelsäure, bis Lakmuspapier geröthet wurde, löste das entstandene weisse, krystallinische Pulver durch einen Ueberschuss von verdünntem Alkohol auf und überliess diese Solution der freiwilligen Verdunstung. Zuerst schied sich eine beträchtliche Anzahl kleiner spiessiger Krystalle aus, die schon früher von Löwig als schwefelsaures Methstannäthyloxyd erkannt worden waren, und endlich erhielt ich die säulenförmigen, ziemlich scharf ausgebildeten Krystalle des schwefelsauren Methstannäthyloxydes in grosser Menge. Diese wurden durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt und dienten mir zur Darstellung aller anderen Verbindungen des Methstannäthyls. Die Darstellung derselben wurde meist mit Portionen von 5 bis 10 Grm. entweder des schwefelsauren Salzes oder, wie ich auch weiter unten bei der Beschreibung der einzelnen Verbindungen speciell erwähnt habe, des kohlensauren Salzes, so wie auch des Methstannäthyloxydes vorgenommen. Bei der Bestimmung der einzelnen Salze versuchte ich, wo es irgend thunlich war, nicht nur den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, sondern auch entweder den Gehalt an Zinn oder der betreffenden Säure zu erfahren, um dadurch zu sicheren Schlüssen über die Constitution derselben zu gelangen. Die ausführlichere Beschreibung des analytischen Ganges habe ich immer bei der Verbindung, bei welcher ich ihn in Anwendung brachte, mitgetheilt.

Die Folgerungen, welche ich aus meinen Arbeiten gezogen, sowohl über die innere Constitution des Methstannäthyls selbst, als auch über den chemischen Charakter seiner Verbindungen habe ich am Schlusse dieser Abhandlung wiederzugeben versucht und zugleich eine Zusammen-

stellung der bemerkenswerthesten Reactionen der Salze des Methstannäthyls gemacht.

Methstannäthyl, $(Sn_2Ae_3)(Sn_2Ae_3)$.

Wie ich weiter oben gezeigt habe, scheidet sich dasselbe beim Zusatz von Wasser zu der kalten alkoholischen Lösung der Radicale, zugleich mit dem Aethstannäthyl ab. Die letzten Portionen, die man beim fractionirten Fällen mit Wasser erhält, bestehen wesentlich nur aus dem Methstannäthyl. Dasselbe wurde so als ein fast wasserhelles, schweres, dickflüssiges Oel erhalten, von eigenthümlichem Geruch, welcher dem faulender Früchte ähnlich ist, und von geringem Lichtbrechungsvermögen. Es wirkt als starkes Reductionsmittel, indem es beim Zusammentreffen mit salpetersaurem Silberoxyd dasselbe sofort zu metallischem Silber reducirt. Es ozonisirt den Sauerstoff, welche Eigenschaft sehr leicht erkannt werden kann, wenn man einige Tropfen dieses Radicals in ein trockenes Kölbchen bringt, schüttelt und in den Hals desselben Stärkepapier, welches mit Jodkalium befeuchtet ist, hängt. Nach wenig Augenblicken zeigt sich die charakteristische Bläuung. Da man das Methstannäthyl bei der Darstellung der Stannäthyle nicht vollkommen rein, sondern stets mit Aethstannäthyl gemengt erhält, wurde die Bestimmung des specifischen Gewichts und der Dampfdichte nicht unternommen. (Bei der Behandlung der Haloidverbindungen des Methstannäthyls mit Kalium, Natrium oder auch, wie Frankland gezeigt hat, mit Zink, scheidet sich dasselbe allerdings als solches ab. Indessen ist es immer noch mit Wasser gemengt und würde auch eine sehr grosse Menge Material beanspruchen, um in so grosser Quantität erhalten zu werden, die eine eingehendere Untersuchung gestattete). Das Gemenge beider Radicale hatte nach den Untersuchungen des Herrn Prof. Löwig ein durchschnittliches spec. Gew. von **1,320**. — Die Bestimmung seiner Zusammensetzung musste aus ebendemselben Grunde unterbleiben und ist wohl auch nicht unumgänglich nothwendig, zumal man sie aus den Analysen seiner Salze mit der grössten Genauigkeit erfahren kann. Es besteht aus:

4 At.	Sn	236	56,83	p.C.
24 „	C	144	35,12	„
30 „	H	30	8,05	„
		410	100,00	p.C.

Methstannäthyloxyd, $(Sn_2Ae_3)O,(Sn_2Ae_3)O$.

Diese Verbindung, die man auch wohl Methstannäthyläther nennen könnte, entsteht beim Zusammentreffen des Radicals mit der trocknen atmosphärischen Luft. Die Darstellung des reinen Oxydes ist indessen mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft und erfordert eine so grosse Menge reinen Radicals, dass bis jetzt dieselbe noch nicht gelungen ist. Vornehmlich dürfte wohl die grosse Neigung des Methstannäthyloxyds, sich mit basischem Wasser zu vereinigen, dabei hindernd in den Weg treten. Da nun seine Zusammensetzung aus seinen Verbindungen mit der grössten Genauigkeit erkannt werden kann, so stand ich von der Darstellung des reinen Methstannäthyloxydes vorläufig ab und führe nur seine Zusammensetzung, wie sie sich aus seinen Salzen kund giebt, an. Dasselbe besteht aus:

4 At.	Sn	236	55,40	p.C.
24 „	C	144	34,27	„
30 „	H	30	7,04	„
2 „	O	16	3,29	„
		426	100,00	p.C.

Methstannäthyloxydhydrat, $(Sn_2Ae_3)O,HO$.

Das Hydrat, welches als der Alkohol des Methstannäthyls anzusehen ist, wird sehr leicht rein erhalten, wenn die äquivalenten Mengen von schwefelsaurem Methstannäthyloxyd und Barythydrat in der Lösung von verdünntem Alkohol zusammentreffen. Die von dem entstandenen schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird der freiwilligen Verdunstung überlassen, bei Abschluss der atmosphärischen Luft, und durch Umkrystallisiren des Rückstandes das Hydrat in Gestalt von schönen säulenförmigen Krystallen, die ein mattes Ansehen und wahrscheinlich auch Krystallwasser besitzen, gewonnen. In Wasser ist dasselbe schwer, leicht aber in Alkohol und Aether

löslich. Schon unter 100° C. schmelzen die Krystalle zu einer öligen Flüssigkeit und fangen an sich zu verflüchtigen.

In Hinsicht seiner basischen Eigenschaften reiht sich das Methstannäthyloxydhydrat an die reinen alkalischen Basen. Es bläut rothes Lakmuspapier sogleich intensiv, scheidet das Ammoniak, die Magnesia und die anderen Metalloxyde aus ihren Verbindungen, besitzt einen ätzenden, lange andauernden Geschmack, zieht die Kohlensäure mit grosser Begierde an, verbindet sich mit mehreren andern Salzen nicht zu Doppelsalzen und bildet mit den Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, deutlich krystallisirbare Salze, die sich alle in Alkohol oder Aether lösen. Etwas erwärmt, erzeugt es, bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, dichte, weisse Nebel.

Von den Alkalien und alkalischen Erden unterscheidet es sich aber durch mehrere charakteristische Eigenschaften, die ich bei Beschreibung seiner Salze und am Ende der Abhandlung ausführlicher erwähnen werde. — Durch anhaltendes Trocknen über Schwefelsäure erlangen die Krystalle desselben einen ziemlichen Glanz und vollkommene Durchsichtigkeit, behalten aber immer noch einen Gehalt an Wasser, der ihre genaue Bestimmung unmöglich macht. Nachdem eine Portion dieses Hydrates längere Zeit über Schwefelsäure gestanden, wurde dieselbe in einer tarirten Platinschale abgewogen, mit nicht zu concentrirter Schwefelsäure übergossen, die Flüssigkeit bei gelinder Erwärmung abgedampft, zu der trockenen Masse vorsichtig rauchende Salpersäure gefügt, abgedampft diese Operation noch mehrere Male wiederholt und endlich die Masse noch heftig geglüht.

0,7135 Grm. des Methstannäthyloxydhydrates gaben, auf die eben beschriebene Weise behandelt, 0,4505 Grm. SnO_2 = 49,69 p.C. Sn.

Man sieht aus diesem Resultate, das mit mehreren anderen, ähnlichen übereinstimmt, dass die Zusammensetzung des Methstannäthyloxydhydrates wohl kaum durch die Analyse desselben erfahren werden dürfte. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung, die mit einer

anderen, über gebranntem Kalk getrockneten Portion des Oxydhydrates vorgenommen wurde, lieferte zwar weniger auffallende Differenzen, indessen waren die erhaltenen Resultate noch keineswegs genügend, um die Constitution der Verbindung aus denselben zu erkennen. Einen weit sicherern Aufschluss über seine Zusammensetzung ergeben daher die Salze, nach deren Analyse das Methstannäthyloxydhydrat besteht aus:

$(Sn_2Ae_3)O, HO$

2 At. Sn	118	53,15	p.C.
12 „ C	72	32,43	„
16 „ H	16	7,21	„
2 „ O	16	7,21	„
	222	100,00	p.C.

Chlormethstannäthyl, $(Sn_2Ae_3)Cl$.

Kommt Chlorbaryum und schwefelsaures Methstannäthyloxyd in wässeriger Lösung zusammen, so scheidet sich diese Verbindung zugleich mit dem schwefelsauren Baryt auf dem Boden des Mischungsgefässes als etwas gelblich gefärbtes Oel ab und kann nun durch Digeriren mit Alkohol oder Aether, mit denen es sich in allen Verhältnissen mischt, von dem schwefelsauren Baryt getrennt werden. Auch bei dem Zusammentreffen der Chlorwasserstoffsäure mit dem schwefelsauren Methstannäthyloxyd oder dem reinen Methstannäthyloxyd entseht das Chlormethstannäthyl sofort als gelblich gefärbtes, schweres Oel, welches nach dem Waschen mit Wasser und Befreiung von demselben durch längere Berührung mit Chlorcalcium, wie die beiden folgenden Haloid-Verbindungen, als eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit erscheint, die schon bei gewöhnlicher Temperatur einen furchtbaren, den Athem benehmenden Geruch besitzt, sich ziemlich leicht verflüchtigt, obwohl ihr Siedepunkt sehr hoch liegt, ein specifisches Gewicht von 1,320 hat und, einer Kälte von ungefähr 3 bis 5° C. ausgesetzt, in mittelgrossen farblosen Tafeln krystallisirt, die, über den Nullpunkt erwärmt, sogleich zerfliessen, und denen ebenderselbe Geruch eigen ist, wie der des flüssigen Haloides.

0,5780 Grm. der Verbindung im flüssigen Zustande gaben 0,3400 Grm. Chlorsilber = 14,55 p.C. Chlor.

0,2105 Grm. der tafelförmigen Krystalle gaben mir 0,2115 Grm. Chlorsilber = 14,29 p.C. Chlor.

Die Formel ist daher: $(Sn_2Ae_3)Cl$.

					Gefunden.
2 At.	Sn	118,0	49,07 p.C.		
12 „	C	72,0	29,94 „		
15 „	H	15,0	6,24 „		
1 „	Cl	35,5	14,75 „		14,55 pC. und 14,29 p.C.
		240,5	100,00 p.C.		

Brommethstannäthyl, $(Sn_2Ae_3)Br$.

Lässt man die heissen, wässerigen Lösungen äquivalenter Mengen von Bromkalium und schwefelsaurem Methstannäthyloxyd auf einander einwirken, oder behandelt man die alkoholische Lösung des Methstannäthyloxyds mit Brom oder besser mit Bromwasserstoffsäure und befolgt dann denselben Weg, den ich ausführlicher bei der Beschreibung der Darstellungsweise des Jodmethstannäthyls angegeben habe, so erhält man endlich eine dünnflüssige, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit von ungemein stechendem, dem Senföl ähnlichem Geruch, die sich leicht in Aether und Alkohol, selbst verdünntem, löst, von Wasser aber nur in sehr geringer Menge aufgenommen wird. Ihr specifisches Gewicht ist gleich 1,630. Die mit ihr angestellten Analysen ergaben die Formel: $(Sn_2Ae_3)Br$.

2 At.	Sn	118	41,40 p.C.
12 „	C	72	25,26 „
15 „	H	15	5,26 „
1 „	Br	80	28,08 „
		285	100,00 p.C.

*Jodmethstannäthyl**), $(Sn_2An_3)J$.

Obwohl diese Verbindung sich stets schon bei der Darstellung der Stannäthyle bildet, so kommt sie doch

*) Die Haloidverbindungen des Methstannäthyls sind von Herrn Professor Löwig schon im Jahre 1852 genau untersucht, daher sind die Angaben über dieselben meist dessen Abhandlung über die Zinnäthyle entlehnt.

nie isolirt vor, sondern stets in Begleitung der Jodverbindungen von den andern Stannäthylen, von denen sie als solche nicht getrennt werden kann. Um sie daher rein zu erhalten, kann man sich zweier Methoden mit Vortheil bedienen. Die eine besteht darin, dass man die heissen, wässerigen Lösungen der äquivalenten Mengen von Jodkalium und schwefelsaurem Methstannäthyloxyd zusammenbringt, das sich bald, besonders nach dem Erkalten, auf dem Boden des Mischungsgefässes abscheidende, gelblich gefärbte Jodmethstannäthyl durch Schütteln mit Aether in Lösung bringt, die ätherische Schicht von der unteren wässerigen Schicht abgiesst und nun den Aether langsam verdunsten lässt. Nach der andern behandelt man die alkoholische Lösung des Methstannäthyloxydes mit Jod oder besser mit Jodwasserstoffsäure, Aether und so viel Wasser, dass sich die ätherische Lösung der Verbindung ausscheidet. Das auf beide Weisen gewonnene Jodmethstannäthyl wird darauf, im Falle es etwas gefärbt sein sollte, durch Zufügung einiger Tropfen verdünnter Kalilauge entfärbt, mit wenig Wasser gewaschen und endlich mit Chlorcalcium in Berührung gebracht, von dem es nach einiger Zeit abgegossen wird. Das Jodmethstannäthyl erscheint nach dieser Behandlung als eine leichtbewegliche, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit und besitzt einen Geruch, der die Augen stark angreift und heftig zum Niesen reizt. Es siedet erst zwischen 180—200° C., ist aber dennoch schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig. Aether und Alkohol, selbst wasserhaltiger, lösen das Jodmethstannäthyl sehr leicht, Wasser nur in geringer Menge. Das spec. Gew. ist = 1,850. — Nach vielen Analysen, die mit dieser Verbindung angestellt wurden, ergab sich stets die Formel: $(Sn_2Ae_3)J$.

2 At.	Sn	118	35,54	p.C.
12 „	C	72	21,69	„
15 „	H	15	4,52	„
1 „	J	127	38,25	„
		332	100,00	p.C.

Methstannäthylsulfuret, $(Sn_2Ae_3)S, (Sn_2Ae_3)S$.

Eine alkoholische Lösung des Methstannäthyloxyds wurde halbirt, und in die eine Hälfte so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis eine Absorption desselben nicht mehr wahrzunehmen war, darauf der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Verdunstung entfernt und nun die andere Hälfte der Lösung hinzugegossen. Nach ungefähr 24 Stunden hatte sich aus diesem Gemisch ein schweres Oel abgeschieden, von dem die Flüssigkeit abgegossen und der weiteren Verdunstung überlassen wurde. Das Oel selbst befreite ich nun durch längeres Aufbewahren über Schwefelsäure möglichst von dem Wasser und erhielt so eine zähe, bernsteingelbe Flüssigkeit*) von grosser Klarheit, die einen widrigen Geruch und starkes Lichtbrechungsvermögen besass. Um den Gehalt derselben an Schwefel zu erfahren, wurde eine abgewogene Menge in einer Verbrennungsröhre mit chlorsaurem und kohlensaurem Kali erhitzt, der Inhalt der Röhre mit kochendem Wasser ausgelaugt, von dem Kohlenstoff abfiltrirt, dieses Filtrat mit Salzsäure übersättigt, und endlich durch Zusatz von Chlorbaryum die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt.

0,1915 Grm. dieser Verbindung gaben 0,1015 Grm. $BaO.SO_3$ = 7,37 p.C. S.

Dieser Gehalt an Schwefel stimmt mithin für die Formel: $(Sn_2Ae_3)S, (Sn_2Ae_3)S$.

					Gefunden.
4 At.	Sn	236	53,39	p.C.	
24 „	C	144	32,58	„	
30 „	H	30	6,79	„	
2 „	S	32	7,24	„	7,37 p.C. S.
		442	100,00	p.C.	

Eine andere Portion einer alkoholischen Lösung des Methstannäthyloxydes wurde vollkommen mit Schwefelwasserstoff gesättigt, um so höher geschwefelte Verbin-

*) Nach mehrwöchentlichem Stehen dieser Verbindung über Schwefelsäure haben sich kleine würflige Krystalle von ausgezeichnetem Glanze in geringer Menge abgeschieden. Nähere Untersuchungen darüber behalte ich mir vor.

dungen des Radicals zu erhalten. Das gelbe Oel, welches, wie ich oben gezeigt habe, aus 2 At. Schwefel und 2 At. Methstannäthyl besteht, schwand allmählich oder wurde vielmehr in eine schwere gelbe, anscheinend krystallinische Masse verwandelt, in welcher kleine, glänzende, silberweisse Krystallblättchen zu erkennen waren. Diese schwere gelbe Masse wurde von der Flüssigkeit getrennt, getrocknet, und nun in derselben neben der anscheinend krystallinischen Masse sehr deutlich die silberglänzenden Krystalle beobachtet, deren Menge aber leider für eine Schwefelbestimmung zu gering war. Die gelbe Masse löste sich beim Digeriren zwar mit höher geschwefeltem Schwefelammonium-Schwefelwasserstoff zum Theil auf und deutete somit wohl auf Zinnsulfuret, indessen schien doch eine Schwefelverbindung des Methstannäthyls darin vorhanden zu sein, worauf die krystallinische Structur der Masse schliessen liess. Vielleicht sind diess die den Schwefelverbindungen des Methyl analogen Sulfurete des Methstannäthyls, also das Methstannäthylsulfurethydrat = $(Sn_2Ae_3)S,HS$ und das dreifach geschwefelte Methstannäthyl = $(Sn_2Ae_3)S_3,(Sn_2Ae_3)S_2$. Die Flüssigkeit, die von der eben erwähnten gelben Masse abgegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen worden war, ergab eine weisse krystallinische Masse von furchtbarem Geruch, der theils an den des Mercaptan's, theils an den der Haloidverbindungen erinnerte. Eine damit angestellte Schwefelbestimmung führte aber zu keinen genügenden Resultaten, was wohl in dem Umstande seinen Grund haben dürfte, dass ausser dem Sulfuret, auch noch Schwefel rückständig geblieben war, zumal die Analyse einen sehr hohen Schwefelgehalt anzeigte, der für keine rationelle Formel passte.

Schwefelsaures Methstannäthyloxyd, $2(Sn_2Ae_3)O, S_2O_6$.

Fügt man zu der concentrirten alkoholischen Lösung des Methstannäthyloxydhydrates so lange SO_3 bis Lakmus geröthet wird, so scheidet sich ein ziemlich voluminöses, weisses, krystallinisches Pulver ab, welches ungefähr noch der doppelten Menge warmen Alkohols bedarf, um sich klar zu lösen. In kaltem Wasser ist es sehr wenig, in

kochendem ziemlich löslich. Dampft man die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade ab, so bildet sich eine Kruste von Krystallen, deren Form kaum erkannt werden kann. Ganz andere Resultate erhält man aber, sobald die alkoholische Lösung einer sehr langsamen Verdunstung überlassen wird. Es entstehen in diesem Falle sehr grosse, scharf ausgebildete, fast wasserhelle Krystalle, die sich indessen allmählich etwas trüben. Dieselben sind sechsseitige Prismen, mit sechsflächiger Pyramide (Dihexaëder als Endigung), und die Flächen des Dihexaëders sind mit horizontalen Kanten gerade auf den Flächen des Prisma's aufgesetzt und ungefähr gleicher Neigung gegen die Hauptaxe, wie die Flächen des Dihexaëders beim Quarz. Oefter bilden drei bis sechs Krystallindividua prachtvolle Drusen. Der Umstand, dass sich das Salz in kochendem Wasser, besonders bei Zusatz von einigen Tropfen Salz- oder Salpetersäure klar löst, gab mir das Mittel in die Hand, die Schwefelsäure desselben durch Zusatz von Chlorbaryum sehr genau als schwefelsauren Baryt bestimmen zu können. Nachdem der schwefelsaure Baryt auf das Filter gebracht und mehrere Male mit kochendem Wasser ausgewaschen worden war, laugte ich den Niederschlag auf dem Filter noch mit warmem Alkohol aus, um das bei der Fällung desselben zugleich entstandene Chlormethstannäthyl, welches als röthlich-gelbes Oel auch mit zu Boden gefallen war, zu entfernen, trocknete und glühte. — Da das schwefelsaure Salz mir zur Darstellung des kohlensauren Salzes diente, und aus letzterem die meisten anderen Salze gebildet wurden, so habe ich mehrere Schwefelsäurebestimmungen gemacht, deren Resultate hier folgen.

0,4680 Grm. des Salzes gaben 0,2150 Grm. BaO, SO_3 = 15,81 p.C. SO_3.

0,2005 Grm. des Salzes gaben 0,0940 Grm. BaO, SO_3 = 16,00 p.C. SO_3.

0,4610 Grm. des Salzes gaben 0,2075 Grm. BaO, SO_3 = 15,61 p.C. SO_3.

0,5980 Grm. des Salzes gaben 0,2715 Grm. BaO, SO_3 = 15,84 p.C. SO_3.

0,3050 Grm. des Salzes gaben 0,1395 Grm. BaO, SO_3 = 15,77 p.C. SO_3.

0,6915 Grm. des Salzes gaben 0,3130 Grm. BaO, SO_3 = 15,77 p.C. SO_3.

0,6365 Grm. des Salzes ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, nachdem zuvor noch dem Salze fein gepulvertes und getrocknetes chlorsaures Kali beigemengt worden:

0,6590 Grm. = 28,23 p.C. C.
0,3445 Grm. = 6,02 p.C. H.

Der oben gefundene Gehalt des Salzes an Schwefelsäure und die sich aus der Elementaranalyse ergebende Menge desselben an Kohlenstoff und Wasserstoff berechtigen mich zu der Formel des Salzes: $2(Sn_2Ae_3)O, S_2O_6$.

				Gefunden.
2 At.	Sn	118	46,64 p.C.	
12 „	C	72	28,46 „	28,23 p.C.
15 „	H	15	5,93 „	6,02 „
1 „	O	8	3,16 „	
1 „	SO_3	40	15,81 „	15,81 p.C.; 15,61 p.C.; 15,84 p.C. etc.
		253	100,00 p.C.	

Kohlensaures Methstannäthyloxyd, $2(Sn_2Ae_3)O, C_2O_4$.

Lässt man die alkoholische Lösung des Oxydhydrates vom Methstannäthyl langsam bei Zutritt der atmosphärischen Luft verdunsten, so bemerkt man bald, dass sich neben den, durch ihr trübes Aussehen und undeutliche Krystallform leicht erkennbaren Krystallen des Methstannäthyloxydhydrates kleine, glänzende, scharf ausgeprägte Krystalle gebildet haben, die, durch Absorption der Kohlensäure der Atmosphäre entstanden, reines kohlensaures Methstannäthyloxyd sind. Es liesse sich auf diese Weise das Oxydhydrat wohl vollständig, besonders wenn man Kohlensäure in das Aufbewahrungsgefäss desselben leitete, in kohlensaures Salz überführen und durch Umkrystallisiren leicht von Oxydhydrat trennen, da es in Alkohol viel weniger löslich ist als dieses; indessen leitete mich eine interessante Reaction auf einen anderen Weg der Darstellungsweise, bei dessen Befolgung ich in weit kürzerer Zeit ein vollständig reines kohlensaures Salz erhielt.

Wie ich schon angegeben, besitzt das Methstannäthyloxyd eine stärkere Basicität als das Ammoniak, und scheidet daher letzteres aus seinen Salzen aus. Bei der Untersuchung nun, wie sich die beiderseitigen Salze verhalten, bemerkte ich, dass bei dem Zusammenkommen des schwefelsauren Methstannäthyloxyds und des kohlensauren Ammoniaks dennoch sich die Schwefelsäure mit dem Ammoniak verbindet, und das kohlensaure Methstannäthyloxyd als blendend weisses, krystallinisches Pulver gefällt wird nach der Gleichung:

$$2(Sn_2Ae_3)O, S_2O_6 + 2NH_4O, C_2O_4 = 2(Sn_2Ae_3)O, C_2O_4 + 2NH_4O, S_2O_6.$$

Eben dieselbe Umsetzung findet statt, wenn man dem kohlensauren Ammoniak eine Lösung von kohlensaurem Natron substituirt. Behufs Darstellung einer grösseren Menge des kohlensauren Salzes, da ich aus diesem die meisten anderen Salze entstehen liess, wurde nun eine beträchtliche Quantität des schwefelsauren Methstannäthyloxydes in kochendem Wasser gelöst, und zu dieser Solution so lange kohlensaures Ammoniak hinzugefügt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Diese Vorsicht ist sehr nothwendig, da im Ueberschuss des Fällungsmittels das kohlensaure Methstannäthyloxyd löslich ist, und selbst durch darauf erfolgende Neutralisation des überschüssigen Ammoniaks mit einer Säure keine vollständige Wiedergewinnung mehr erzielt werden kann. Ebensowenig lässt sich der Ueberschuss des kohlensauren Ammoniaks durch Verdampfen entfernen, da das kohlensaure Methstannäthyloxyd gleichzeitig sich mit verflüchtigt.

Das krystallinische weisse Pulver des kohlensauren Salzes nun wurde durch Trocknen zwischen Filtrirpapier und heftiges Pressen vollständig vom Wasser befreit und darauf in Aether klar gelöst. Aus dieser Lösung, die der langsamen Verdunstung überlassen wurde, schieden sich endlich grosse, scharf ausgebildete, wasserhelle, glänzende Krystalle ab, die stumpfe, rhombische Prismen mit breiter Abstumpfung der scharfen Seitenkanten bildeten und dem zwei- und eingliedrigen System angehören. Parallel diesen Abstumpfungsflächen, konnte ein deutlicher Blätter-

durchgang, ähnlich wie beim Gyps, beobachtet werden. Häufig waren Zwillinge entstanden, bei welchen sich die Hauptaxen der beiden Individuen unter circa 100° schneiden, und wo der Blätterdurchgang der beiden Individuen in dieselbe Ebene fällt. Mit den, kurze Zeit über Schwefelsäure getrockneten Krystallen wurden mehrere Zinnbestimmungen gemacht, deren Resultate aber in Folge der ihnen noch anhaftenden Feuchtigkeit bis 3,5 p.C. differirten und somit keinen Anhalt, die Zusammensetzung des Salzes zu erfahren, gewähren konnten. Ebenso erfolglos, sie von der Feuchtigkeit zu befreien, war das Trocknen bei 100° C., wobei von der dazu angewandten Menge im Zeitraum von einer Stunde sich über 50 p.C. des Salzes verflüchtigt hatten. Am meisten dem Zweck entsprechend erschien mir daher die andauernde Trocknung bei gewöhnlicher Temperatur über concentrirter Schwefelsäure.

0,1940 Grm. des Salzes gaben bei ihrer Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,2345 Grm. CO_2 = 32,84 p.C. C.
0,1155 Grm. HO = 6,55 p.C. H.

0,4590 Grm. des Salzes ergaben:

0,5550 Grm. CO_2 = 32,97 p.C. C.
0,2740 Grm. HO = 6,62 p.O. H.

Diese Resultate berechtigen mich zur Aufstellung der Formel: $2(Sn_2Ae_2)O, C_2O_4$ für das kohlensaure Methstannäthyloxyd, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

				Gefunden.	
4 At.	Sn	236	50,21 p.C.		
26 „	C	156	33,19 „	32,84 p.C.;	32,97 p.C.
30 „	H	30	6,39 „	6,55 „	6,62 „
6 „	O	48	10,21 „		
		470	100,00 p.C.		

Phosphorsaures Methstannäthyloxyd, $2HO, (Sn_2Ae_2)O, PO_5$.

Zu den aus der ätherischen Lösung herauskrystallisirten Krystallen des kohlensauren Methstannäthyloxydes wurde so lange verdünnte Phosphorsäure hinzugefügt, bis selbst beim Erwärmen kein Entweichen der Kohlensäure mehr beobachtet werden konnte, worauf das durch diese Einwirkung entstandene weisse krystallinische Pulver nun durch sehr verdünnten Alkohol in Lösung gebracht

wurde, die durch Erwärmung noch beschleunigt wurde. Bei einer Temperatur von ungefähr 40—50° C. auf dem Wasserbade dampfte ich nun das Lösungsmittel ab und löste das rückständige Salz, da dasselbe undeutlich krystallisirt war, nochmals in kochendem Wasser, dem nur einige Tropfen Alkohol hinzugefügt wurden. Nachdem die Lösung langsam verdunstet war, erschien das phosphorsaure Salz in Krystallbündeln, deren jedes aus ungefähr zehn bis zwanzig Krystallindividua's in Gestalt von glänzenden, wasserhellen Nadeln bestand. Das Salz wurde darauf zwischen Fliesspapier getrocknet, einige Stunden einer Temperatur von circa 80° C. ausgesetzt, wobei es wenig flüchtig ist, und endlich über Schwefelsäure gestellt. Das Salz löst sich ziemlich in warmem Wasser, sehr leicht in verdünntem Alkohol, schwieriger in Aether. Es reagirt sauer, und beim Zusammenkommen der Auflösung desselben mit salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich das basische phosphorsaure Silberoxyd als gelber Niederschlag aus, und die darüber stehende Flüssigkeit reagirt stark sauer, in Folge der freigewordenen zwei Aequivalente Salpetersäure. Diese Umsetzung geht vor sich nach der Gleichung:

$$2HO, (Sn_2Ae_3)O, PO_5 + 3(AgO . NO_5) =$$
$$3AgO . PO_5 + (Sn_2Ae_3)O, NO_5 + 2(HO . NO_5).$$

Um den Phosphorsäuregehalt des Salzes zu bestimmen, fügte ich zu der klaren Lösung einer abgewogenen Menge desselben einen Ueberschuss an kohlensaurem Natron und dampfte auf dem Wasserbade bei 100° C. diese Mischung zur Trockne ein. Gleich am Anfang der Erwärmung entwich das durch das Zusammentreffen des phosphorsauren Methstannäthyloxydes mit kohlensaurem Natron entstandene kohlensaure Methstannäthyloxyd vollständig, da noch vor beendeter Eintrocknung der allen Methstannäthyloxyd-Verbindungen, besonders bei höherer Temperatur charakteristische, den Athem benehmende Geruch vollständig verschwand, und das darauf schwach geglühte phosphorsaure Natron sich beim Uebergiessen mit kochendem Wasser klar löste. Diese Auflösung wurde nun mit Salzsäure stark angesäuert, mit Ammoniak über-

ttigt und durch Zusatz von schwefelsaurer Magnesia die
nosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ge-
llt.

0,5395 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen der
nosphorsauren Ammoniak-Magnesia:
1980 Grm. $2MgO.PO_5$ = 0,1265 Grm. PO_5 = 23,45 p.C. PO_5.

0,5040 Grm. des Salzes ergaben an pyrophosphorsaurer
agnesia:
0,1855 Grm. = 0,1186 Grm. PO_5 = 23,53 p.C. PO_5.

0,4865 Grm. des Salzes gaben beim Glühen mit
upferoxyd, dem etwas chlorsaures Kali beigemengt war:
0,4170 Grm. CO_2 = 23,21 p.C. C.
0,2465 Grm. HO = 5,64 p.C. H.

Nach diesen Ergebnissen der Bestimmungen sowohl
er Phosphorsäure als auch des Kohlenstoffs und Wasser-
offs kann es wohl kaum mehr zweifelhaft sein, dass das
alz das saure phosphorsaure Methstannäthyloxyd ist, wie
ch auch sehr deutlich aus folgender Zusammenstellung
rgiebt.

$2HO.(Sn_2Ae_3)O, PO_5$:

					Gefunden.
2 At.	Sn	118	39,07	p.C.	
12 „	C	72	23,84	„	23,21 p.C.
17 „	H	17	5,63	„	5,64 „
3 „	O	24	7,95	„	
1 „	PO_5	71	23,51	„	23,45 p.C. u. 23,53 p.C.
		302	100,00	p.C.	

$HO, 2(Sn_2Ae_3)O, PO_5$:

4 At.	Sn	236	46,64 p.C.
24 „	C	144	28,45 „
31 „	H	31	6,12 „
3 „	O	24	4,74 „
1 „	PO_5	71	14,05 „
		506	100,00 p.C.

$3(Sn_2Ae_3)O, PO_5$:

6 At.	Sn	354	49,86 p.C.
36 „	C	216	30,42 „
45 „	H	45	6,34 „
3 „	O	24	3,38 „
1 „	PO_5	71	10,00 „
		710	100,00 p.C.

Arsensaures Methstannäthyloxyd, $2HO(Sn_2Ae_3), AsO_5$.

Bei der Darstellung dieses Salzes verfuhr ich in derselben Weise, wie bei der des phosphorsauren Methstannäthyloxydes, löste das gebildete arsensaure Methstannäthyloxyd in sehr verdünntem Alkohol auf, dampfte auf dem Wasserbade ein, vermittelte wiederum durch sehr verdünnten Alkohol die Lösung des Salzes und liess bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten. Die so erhaltenen Krystalle scheinen denen des phosphorsauren Methstannäthyloxyds isomorph zu sein, indem sie, gleich jenem, Krystallbüschel, deren jedes aus mehreren glänzenden Nadeln besteht, bilden. Das chemische Verhalten des Salzes ist dem des phosphorsauren sehr ähnlich, und die Zusammensetzung, wie ich weiter unten darthun werde, ganz dieselbe.

Wegen der Analogie mit dem phosphorsauren Methstannäthyloxyd und der grossen Differenz des Gehaltes an Arsensäure bei dem sauren neutralen und basischen arsensauren Methstannäthyloxyd schien es mir nur nothwendig, eine Arsensäurebestimmung zu machen, um die Constitution des Salzes zu erfahren. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe in sehr verdünntem Alkohol klar gelöst, mit Kalihydrat versetzt, und diese Mischung zur Trockne eingedampft. Bevor ich stärker erhitzte, fügte ich einige Krystalle von salpetersaurem Kali hinzu, um einer etwaigen Reduction der Arsensäure vorzubeugen, und erhitzte nun bis zur schwachen Rothgluth. Nach dem Erkalten löste ich die Masse in warmem Wasser, fügte einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu; übersättigte mit Ammoniak und fällte nun mit der üblichen Mischung von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium. Die auf diese Weise erhaltene arsensaure Ammoniak-Magnesia wurde nun so lange getrocknet, bis das Gewicht constant blieb, und aus derselben dann die Arsensäure berechnet.

0,4625 Grm. des Salzes gaben:

$$0{,}2565 \text{ Grm. } NH_4O, 2MgO, AsO_5 + HO =$$
$$0{,}1552 \text{ Grm. } AsO_5 = 33{,}55 \text{ p.C. } AsO_5.$$

Das Salz war demnach das saure arsensaure Methannäthyloxyd, wie sich auch aus beifolgender Zusammenstellung ergiebt.

$2HO, (Sn_2Ae_3)O, AsO_5$:

					Gefunden.
2	At.	Sn	118	34,10 p.C.	
12	„	C	72	20,81 „	
17	„	H	17	4,91 „	
3	„	O	24	6,94 „	
1	„	AsO_5	115	33,24 „	33,55 p.C.
			346	100,00 p.C.	

$HO,2(Sn_2Ae_3)O, AsO_5$:

4	At.	Sn	236	42,91 p.C.
24	„	C	144	26,18 „
31	„	H	31	5,64 „
3	„	O	24	4,36 „
1	„	AsO_5	115	20,91 „
			550	100,00 p.C.

$3(Sn_2Ae_3)O, AsO_5$:

6	At.	Sn	354	46,95 p.C.
36	„	C	216	28,65 „
45	„	H	45	5,97 „
3	„	O	24	3,18 „
1	„	AsO_5	115	15,25 „
			754	100,00 p.C.

Salpetersaures Methstannäthyloxyd.

Dieses Salz, welches sehr leicht entsteht, entweder durch directe Einwirkung der Salpetersäure auf das Methstannäthyloxyd, sowie auch auf das kohlensaure Salz, oder durch doppelte Umsetzung des salpetersauren Silberoxyds mit den Haloidverbindungen des Methstannäthyls, bildet nach dem Verdunsten eine syrupähnliche Masse, die selbst durch Anwendung von Kälte noch keine wahrnehmbare Krystallisation zeigt.

In Alkohol und Aether ist das Salz leicht löslich. Beim Erhitzen verbrennt es ohne Verpuffung, und bietet überhaupt so wenig Charakteristisches dar, dass mir eine weitere Eingehung auf dasselbe überflüssig erscheint.

Um den Gehalt an Salpetersäure zu erfahren, bediente ich mich derselben Bestimmungsmethode, die Herr Professor **Löwig** schon früher bei der Analyse dieser Verbindung angewandt hat: es wurde die alkoholische Lösung des Salzes mit Barytwasser vermischt, das Ganze auf dem

Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand m ätherhaltigem Alkohol ausgezogen, der unlösliche Rüc stand mit Wasser behandelt, in diese wässerige Lösu Kohlensäure im Ueberfluss geleitet, abfiltrirt und der B ryt nun durch Zusatz von Schwefelsäure gefällt.

0,5675 Grm. des Salzes gaben:

0,2585 Grm. BaO, SO_3 = 20,86 p.C. NO_5.

Dasselbe besteht daher aus:

					Gefunden.
2	At.	Sn	118	44,18 p.C.	
12	„	C	72	26,93 „	
15	„	H	15	5,62 „	
1	„	O	8	3,05 „	
1	„	NO_5	54	20,22 „	20,86 p.C.
			267	100,00 p.C.	

Jodsaures und bromsaures Methstannäthyloxyd.

Diese Salze entstehen bei der Darstellung des Jo oder Brommethstannäthyls durch Behandlung des Met stannäthyloxyds mit Jod oder Brom in Gestalt von kle nen glänzenden Krystallen, die sich aus der alkoholische Lösung der erwähnten Haloidverbindungen ausscheiden u beim Erhitzen schwach verpuffen. Da die Haloidverbi dungen des Methstannäthyls aber seltener auf diese Weis sondern meist durch doppelte Zersetzung der betreffend Wasserstoffsäuren und des Methstannäthyloxydes gebild wurden, war das Material zu gering, um eingehende Untersuchungen damit vorzunehmen.

Verbindungen des Chlormethstannäthyls mit Platinchlorid.

Obwohl schon viele Doppelverbindungen der Chlorü von den Metallradicalen der Phosphorgruppe mit Plati chlorid dargestellt und untersucht worden sind, so war do bis jetzt von den ausserhalb dieser Gruppe stehend Metallradicalen keine einzige derartige Verbindung bekan und es schien mir daher interessant, das Verhalten d Chlormethstannäthyls gegen Platinchlorid zu prüfen. Z diesem Zwecke fügte ich zu der alkoholischen Lösu des Chlormethstannäthyls die alkolische Lösung von Pl tinchlorid, wobei eine intensiv rothe Färbung eintrat, d erst dann verschwand, als sich nach längerer freiwillig

Verdunstung eine ziemliche Anzahl dunkelroth gefärbter Krystalle abgeschieden hatte, von denen die nun röthlichgelb gefärbte Mutterlauge abgegossen und der weiteren Verdunstung überlassen wurde.

Die dunkelrothen Krystalle wurden darauf durch Trocknen zwischen Filtrirpapier von der ihnen noch anhängenden Mutterlauge möglichst befreit, in Alkohol gelöst und nach der Verdunstung desselben scharf ausgeprägt wieder gewonnen. Sie besassen eine stark dunkelrothe Farbe, wurden, nachdem sie einige Tage über Schwefelsäure gestanden, intensiv schwarz und erschienen nun in Gestalt von Nadeln, deren immer mehrere aus einer gemeinsamen Basis herausgewachsen waren.

Da das Chlormethstannäthyl sich bei 100° C. schon sehr leicht verflüchtigt, so hoffte ich, dass ich durch längeres Trocknen der fraglichen Verbindung, bei gleicher Temperatur, vielleicht das darin enthaltene Platinchlorid oder, bei darauf erfolgendem heftigen Glühen, das Platin, vollständig von Chlormethstannäthyl resp. vom Zinn befreit, erhalten würde.

0,3755 Grm. dieser Krystalle wurden abgewogen, mehrere Stunden bei einer Temperatur von 100° C. getrocknet, und nun wieder ihr Gewicht bestimmt. Dasselbe hatte um 46,87 p.C. abgenommen, und die Krystalle selbst waren zu einer amorphen, schwarzen, sammetartigen Masse zusammengetrocknet. Als nach mehrmaligem wiederholten Trocknen bei erwähnter Temperatur ihr Gewichtsverlust constant 48,61 p.C. betrug, wurde die rückständige Masse, bei der mir das Platinchlorid theilweise durch die entwichene organische Substanz reducirt schien, in einem Porcellantiegel heftig geglüht, erkalten gelassen, mit einigen Tropfen Königswasser versetzt, eingedampft und wieder heftig geglüht. Das so erhaltene Platin wog 0,1325 Grm. Um dasselbe aber vollstännig von ihm etwa noch anhängendem Zinnoxyd zu befreien, wurde dasselbe in Königswasser gelöst, zur Trockne eingedampft, in verdünntem Alkohol gelöst, von der geringen Menge unlöslichen Zinnoxyds abfiltrirt, mit Chlorkalium als Kaliumplatinchlorid gefällt, die Hälfte des Flüssigkeitsvolumens

an Aether zugesetzt, abfiltrirt und das Doppelsalz nun heftig geglüht. Dasselbe wog:

0,2295 Grm. = 0,1306 Grm. Pt = 34,78 p.C. Pt.

Das so erhaltene Gemenge von Platin und Chlorkalium wurde jetzt mit kochendem Wasser mehrere Male digerirt, abfiltrirt, getrocknet und nun wieder so heftig geglüht. Das Gewicht des auf diese Weise rein erhaltenen Platins betrug:

0,1280 Grm. = 34,09 p.C. Pt. Dieser Platingehalt entspricht der Formel:

$$(Sn_2Ae_3)Cl + 2PtCl_2$$

				Gefunden.
2 At.	Pt	197,0	33,99 p.C.	
2 „	Sn	118,0	20,36 „	34,09 p.C. Pt.
12 „	C	72,0	12,42 „	
15 „	H	15,0	2,59 „	
5 „	Cl	177,5	30,64 „	
		579,5	100,00 p.C.	

und würde diese Doppelverbindung wohl *Chlormethstannäthylbiplatinchlorid* zu nennen sein.

Nach weiterer Verdunstung der von den soeben ausführlicher behandelten Krystallen abgegossenen Mutterlauge, schieden sich allmählich grosse, klar ausgebildete, gelbe Krystalle in Octaëdern ab, die einen lebhaften Glanz und einen äusserst unangenehmen Geruch besassen. Bei der Bestimmung derselben verfuhr ich in derselben Weise, wie bei den zuerst ausgeschiedenen, dunkelrothen Krystallen: es wurden dieselben über Schwefelsäure getrocknet, wobei sie ein mattes Ansehen bekamen, darauf mehrere Stunden einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt, geglüht, mit Königswasser behandelt, eingetrocknet und wieder heftig geglüht und endlich in Königswasser aufgelöst, und ihr Platingehalt durch Bestimmung als Kaliumplatinchlorid ermittelt.

0,3740 Grm. dieses Doppelsalzes gaben, auf diese Weise behandelt:

0,1600 Grm. $KCl + PtCl_2$ = 24,36 p.C. Pt.

Nach Entfernung des Chlorkaliums durch Auswaschen des Kaliumplatinchlorids mit kochendem Wasser verminderte sich das Gewicht des Platins noch um 0,2 p.C., und

ich erhielt somit als Endresultat der Bestimmung 24,16 p.C. Pt. Dieser Platingehalt entspricht der Formel:

$$(Sn_2Ae_3)Cl + PtCl_2.$$

				Gefunden.
1 At.	Pt	98,5	24,02 p.C.	
2 „	Sn	118,0	28,78 „	24,16 p.C. Pt.
12 „	C	72,0	17,56 „	
15 „	H	15,0	3,66 „	
3 „	Cl	106,5	25,98 „	
		410,0	100,00 p.C.	

Dieser, dem Kaliumplatinchlorid entsprechenden Doppelverbindung gebe ich daher den Namen *Methstannäthylplatinchlorid.*

Beim Zusammentreffen der alkoholischen Lösungen von Goldchlorid und Chlormethstannäthyl tritt keine bemerkenswerthe Reaction ein. Ueberlässt man aber diese gemeinschaftliche Lösung der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich allmählich kleine, glänzende, nadelförmige, wesentlich von denen des Goldchlorids verschiedene Krystalle ab, welche, nach der Trennung von der Mutterlauge umkrystallisirt, beim Erhitzen auf dem Platinblech, den weissen Dampf von Zinnoxyd ausstiessen, welche Erscheinung alle die Stannäthyl-Verbindungen kennzeichnet. Sie dürften wohl der Formel $(Sn_2Ae_3)Cl,AuCl_3$ entsprechen.

Ebenso scheinen Chlormethstannäthyl und Quecksilberchlorid eine Doppelverbindung einzugehen.

Bei der Beschreibung des kohlensauren Salzes erwähnte ich, dass das kohlensaure Methstannäthylchlorid im Ueberschuss des Fällungsmittels, wozu kohlensaures Ammoniumoxyd angewandt war, löslich sei. Dampft man die so entstandene Lösung bei mässiger Erwärmung ab, so scheiden sich kleine, blättrige Krystalle allmählich ab, die einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch besitzen, indessen bis jetzt noch nicht deutlich genug erhalten wurden, um mit Erfolg sie der Analyse unterwerfen zu können.

Interessant schien es mir, zu erforschen, ob das Methstannäthyloxyd, welches in Folge seiner sehr starken Basicität dem Kali sehr nahe steht, in seiner Verbindung mit Schwefelsäure beim Zusammentreffen mit schwefel-

saurer Thonerde die Rolle des Kali's im schwefelsauren Kali übernehmen und einen Alaun bilden könne. Die äquivalentmässigen Mengen beider Salze wurden in wässeriger Lösung zusammengebracht und der langsamen Verdunstung überlassen. Leider wurden aber bis jetzt die Krystalle so undeutlich krystallisirt erhalten, und ergab eine mit denselben angestellte Schwefelsäurebestimmung über 5 p.C. weniger Schwefelsäure als die Formel: $(Sn_2Ae_3)O, SO_3 . Al_2O_3, 3SO_3 + 24$ aq. erfordert, so dass ich erst befriedigendere Resultate abwarten will, bevor ich ausführlicher auf diese Doppelverbindung eingehe.

Ameisensaures Methstannäthyloxyd, $(Sn_2Ae_3)O, C_2HO_3$.

Bei der Darstellung dieses Salzes wurde der Weg doppelter Zersetzung des ameisensauren Baryts und des schwefelsauren Methstannäthyloxyds eingeschlagen. Die heissen wässerigen Lösungen der äquivalenten Mengen beider Salze wurden zusammengebracht, der entstandene schwefelsaure Baryt abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und das Filtrat nun der langsamen Verdunstung überlassen, wobei sich feine, seidenglänzende Nadeln absetzten, die denen des essigsauren Salzes sehr ähnlich sind. In verdünntem Alkohol ist das Salz leicht löslich, weniger löslich ist es in Wasser. Bei einer Temperatur von ungefähr 50—60° C. schmilzt dasselbe zu einer klaren wasserhelllen Flüssigkeit und beginnt sich, etwas höher erhitzt, ohne Zersetzung zu sublimiren. In den kälteren Theilen der Röhre, in der das Salz erhitzt wurde, condensirten sich die Dämpfe unter Bildung von Krystallen, die vollständig mit denen übereinstimmten, die sich bei der freiwilligen Verdunstung der Salzlösung abgeschieden hatten.

Von dem zwischen Filtrirpapier und dann über Schwefelsäure getrockneten Salze wurden eine Zinn- und eine Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung in ebenderselben Weise wie bei den vorhergehenden Salzen gemacht.

0,5785 Grm. des Salzes gaben bei der Behandlung mit Salpetersäure:

0,3405 Grm. SnO_2 = 46,47 p.C. Sn.

0,5735 Grm. des Salzes gaben beim Glühen mit Kupferoxyd:

0,7025 Grm. CO_2 = 33,41 p.C. C.

0,3360 Grm. HO = 6,54 p.C. H.

Aus diesen Resultaten folgere ich die Formel:

$(Sn_2Ae_3)O, C_2HO_3$

				Gefunden.
2 At.	Sn	118	47,20 p.C.	46,47 p.C.
14 „	C	84	33,60 „	33,41 „
16 „	H	16	6,40 „	6,54 „
4 „	O	32	12,80 „	
		250	100,00 p.C.	

Durch Zusammentreffen von buttersaurem Baryt mit schwefelsaurem Methstannäthyloxyd bilden sich die entsprechenden Methstannäthyloxydsalze in kleinen glänzenden Nadeln. Dieselben wurden nur in kleineren Mengen dargestellt, und überhaupt nur zu dem Zweck, um zu erfahren, ob das Methstannäthyloxyd auch mit den höheren Gliedern der Formylreihe Salze bildet, und ob diese noch Vermögen, zu krystallisiren, besitzen.

Essigsaures Methstannäthyloxyd, $(Sn_2Ae_3)O, C_4H_3O_3$.

Dieses Salz bildet sich sehr leicht beim Behandeln des kohlensauren Methstannäthyloxyds oder auch des reinen Methstannäthyloxyds mit Essigsäure. In Wasser ist dasselbe sehr wenig löslich, ziemlich leicht aber in Alkohol, aus dessen Lösung es beim langsamen Verdunsten in kleinen, weiss seidenglänzenden, büschelförmig gruppirten Krystallen herauskrystallisirt. Dieselben sind denen des Mesotyps und Faserzeolith's ähnlich, haben keine deutlich erkennbare Endigungsfläche, sind ungefähr eine Linie lang und gehören wahrscheinlich dem zwei- und eingliedrigen System an. Das Salz schmilzt bei ziemlich niedriger Temperatur und sublimirt, etwas stärker erhitzt, welche Erscheinung man vorzüglich bei der Elementaranalyse in der Verbrennungsröhre beobachten kann. Bevor das Salz der Analyse unterworfen wurde, war es über

Schwefelsäure einige Tage lang getrocknet worden. Die Zinnbestimmung wurde, wie bei den übrigen Salzen, durch öfteres Behandeln mit Salpetersäure ausgeführt, und die Elementaranalyse geschah mit Kupferoxyd, nachdem dem Salze zuvor etwas chlorsaures Kali beigemengt war.

0,5395 Grm. der Substanz ergaben:

0,3060 Grm. SnO_2 = 0,2407 Sn = 44,61 p.C. Sn.

0,6350 Grm. gaben:

0,8375 Grm. CO_2 = 35,91 p.C. C.

0,3955 Grm. HO = 6,91 p.C. H.

mithin:

			Gefunden.
2 At. Zinn	118	44,69	44,61
16 „ C	96	36,36	35,91
18 „ H	18	6,83	6,91
4 „ O	32	12,12	
	264	100,00	

Oxalsaures Methstannäthyloxyd, $2(Sn_2Ae_2)O, C_4O_6$.

Das kohlensaure Methstannäthyloxyd wurde mit Oxalsäure, die in verdünntem Alkohol gelöst war, behandelt, das Gemisch zur Trockne eingedampft, mit wenig Wasser digerirt, um die vielleicht überschüssige Oxalsäure zu entfernen, der Rückstand durch verdünnten Alkohol in Lösung gebracht und dieselbe nun der langsamen Verdunstung überlassen. Es schieden sich allmählich kleine, glänzende nadelförmige Krystalle ab, die, gesammelt, zwischen Filtrirpapier und dann über Schwefelsäure getrocknet wurden. Das Salz besitzt bei gewöhnlicher Temperatur keinen besonders hervortretenden Geruch, reizt aber dennoch, eingeathmet, heftig zum Niesen, fängt, über 100° C. erhitzt, an sich zu zersetzen und hat bei dem Eindampfen in der Wärme in hohem Grade die Eigenthümlichkeit, an den Wandungen des betreffenden Gefässes emporzukriechen.

Um zu erfahren, ob die Salze Krystallwasser enthielten, wurde ein Theil der Krystalle von der Mutterlauge getrennt, zwischen Fliesspapier getrocknet, in zwei Portionen getheilt und in denselben durch öftere Behandlung mit concentrirter Salpetersäure und darauf erfolgendes Glü-

hen des gebildeten Zinnoxydes der Gehalt an Zinn bestimmt. Obgleich die Resultate unter sich um ungefähr ein Procent differiren, was wohl in ungleicher Trocknung der Krystalle seinen Grund haben dürfte, näherte sich doch der Zinngehalt beider dem der Formel $2(Sn_2Ae_3)O, C_4O_6 + 2$ aq. entsprechenden.

Diese Formel bedingt 44,95 p.C. Zinn, während ich 44,43 p.C. und 43,31 p.C. Zinn erhielt. — Da ich nicht genügendes Material besass, um grössere Versuche über den Gehalt an Krystallwasser anzustellen, trocknete ich das Salz erst längere Zeit über Schwefelsäure, wie ich schon oben erwähnte, und bediente mich des so behandelten Salzes zu den folgenden Analysen.

0,4675 Grm. des Salzes gaben nach dem Digeriren mit Salpetersäure etc.:

0,2735 Grm. SnO_2 = 46,04 p.C. Sn.

0,4405 Grm. derselben Portion ergaben beim Glühen mit Kupferoxyd:

0,5385 Grm. CO_2 = 33,35 p.C. C.
0,2405 Grm. HO = 6,06 p.C. H.

Nach diesen Resultaten ist das Salz das neutrale oxalsaure Methstannäthyloxyd von der Formel: $2(Sn_2Ae_3)O, C_4O_6$.

				Gefunden.	
4 At.	Sn	236	47,39 p.C.	46,04 p.C.	
28 „	C	168	33,73 „		33,35 p.C.
30 „	H	30	6,02 „		6,06 „
8 „	O	64	12,86 „		
		498	100,00 p.C.		

Weinsaures Methstannäthyloxyd.

Zu den scharf ausgeprägten Krystallen des kohlensauren Methstannäthyloxyds wurde Weinsäure im Ueberschuss hinzugefügt, und das dadurch entstandene weinsaure Salz, welches sich zum Theil als krystallinisches Pulver zu Boden gesetzt hatte, durch Zusatz von verdünntem Alkohol in der Wärme gelöst und diese Lösung dem langsamen Verdunsten überlassen. Nach längerer Zeit schieden sich würflige grosse Krystalle in beträchtlicher Menge ab, die von der Mutterlauge getrennt, zwischen

Fliesspapier getrocknet und darauf über Schwefelsäure gestellt wurden. Das Salz schmilzt bei ziemlich hoher Temperatur, beginnt sich aber bei Erhöhung der Temperatur zu zersetzen. Bei der Behandlung mit concentrirter NO_5 scheinen sich Nitroverbindungen (vielleicht Nitroweinsäure) zu bilden, und die Masse besteht aus weissen, seidenglänzenden, verworrenen Krystallen und stösst beim stärkeren Erhitzen rothe Dämpfe von NO_4 aus.

0,8835 Grm. des Salzes gaben nach öfterem Digeriren mit NO_5, Eindampfen und heftigem Glühen:

0,4500 Grm. SnO_2 = 40,07 p.C. Sn.

0,6970 Grm. des Salzes gaben:

0,3590 Grm. SnO_2 = 40,31 p.C. Sn.

0,5670 Grm. der Substanz der Elementaranalyse unterworfen, wobei dem die Substanz umgebenden CuO etwas KO,ClO_5 zugefügt wurde, ergaben:

0,6765 Grm. CO_2 = 33,18 p.C. C.
0,3225 Grm. HO = 6,31 p.C. H.

Aus diesen Resultaten leite ich die Formel:

$$2(Sn_2Ae_3)O, C_8H_4O_{10} + 2 \text{ aq.}$$

für dieses weinsaure Salz ab, die sich auch aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

$2(Sn_2Ae_3)O, C_8H_4O_{10}$ enthält:

4 At. Sn	236	42,29	p.C.
32 „ C	192	34,41	„
34 „ H	34	6,09	„
12 „ O	96	17,21	„
	558	100,00	p.C.

$2(Sn_2Ae_3)O, C_8H_4O_{10} + 2$ aq.

4 At. Sn	236	40,96	p.C.
32 „ C	192	33,34	„
36 „ H	36	6,25	„
14 „ O	112	19,45	„
	576	100,00	p.C.

Gefunden wurden:

Sn	40,07 p.C.	40,31 p.C.	
C			33,18 p.C.
H			6,31 „

Die von den eben erwähnten Krystallen abgegossene Mutterlauge wurde der weiteren Verdunstung überlassen, und es schieden sich auch bald klar ausgebildete Krystalle ab, die dem rhombischen System anzugehören schei-

nen, die wieder von der übrigen Lösung getrennt, umkrystallisirt, zwischen Filtrirpapier und zuletzt über SO_3 getrocknet wurden.

0,3305 Grm. des Salzes gaben bei Behandlung mit NO_5 etc.:

0,1595 Grm. SnO_2 = 37,88 p.C. Sn.

Wahrscheinlich waren dieselben ein Gemenge des neutralen und des sauren Salzes.

Die durch weitere Verdunstung erhaltenen Krystalle wurden, als sich eine ziemliche Menge derselben abgeschieden, wie die obige behandelt und der Analyse unterworfen.

0,6165 Grm. des Salzes gaben bei Behandlung mit NO_5 etc.:

0,2775 Grm. SnO_2 = 35,41 p.C. Sn.

Auch diese scheinen mir ein Gemenge des neutralen und sauren Salzes zu sein, bei dem allerdings letzteres schon mehr prävalirte.

Die endlich durch vollständige Verdunstung erhaltenen Krystalle wurden mit wenig Wasser digerirt, um die vielleicht noch vorhandene freie Weinsäure zu entfernen, durch wasserhaltigen Alkohol gelöst und diese Lösung nun der langsamen Verdunstung überlassen. Die so erhaltenen Krystalle gehörten dem rhombischen System an, waren scharf ausgebildet und besassen einen lebhaften Glanz, den sie selbst durch das Trocknen zwischen Filtrirpapier und durch längeres Stehen über SO_3 nicht verloren. In Wasser sind sie ziemlich, leicht aber in verdünntem Alkohol löslich.

0,5840 Grm. dieses Salzes gaben bei Behandlung mit NO_5:

0,2340 Grm. SnO_2 = 31,16 p.C. Sn.

0,6050 Grm. des Salzes gaben bei der Verbrennung mit CuO, wobei dem die Substanz umgebenden CuO etwas KO,ClO_5 zugefügt war:

0,7120 Grm. CO_2 = 32,06 p.C. C.
0,3305 Grm. HO = 6,07 p.C. H.

Diese Resultate führten mich auf die Formel:

$$HO(Sn_2Ae_3)O,C_8H_4O_{10} + 2\ aq.$$

des sauren weinsauren Salzes, deren Wahrscheinlichkeit mir durch folgende Aufstellung bewiesen scheint. Das saure weinsaure Salz von der Formel:

$HO,(Sn_2Ae_3)O,C_8H_4O_{10}$ enthält:

2 At.	Sn	118	33,34 p.C.
20 „	C	120	33,89 „
20 „	H	20	5,65 „
12 „	O	96	27,12 „
		354	100,00 p.C.

$HO,(Sn_2Ae_3)O,C_8H_4O_{10} + 2\ aq.$ enthält:

2 At.	Sn	118	31,73 p.C.
20 „	C	120	22,24 „
22 „	H	22	5,92 „
14 „	O	112	30,11 „
		372	100,00 p.C.

Gefunden.

Sn	31,16 p.C.	
C		32,06 p.C.
H		6,97 „

Benzoësaures Methstannäthyloxyd, $(Sn_2Ae_3)O,C_{14}H_5O_3$.

Die alkoholische Lösung von Jodmethstannäthyl wurde mit benzoësaurem Silberoxyd, welches durch directe Einwirkung der Benzoësäure auf salpetersaures Silberoxyd dargestellt worden war, zusammengebracht, die Flüssigkeit von dem entstandenen Jodsilber abfiltrirt und der langsamen Verdunstung überlassen. Nach einiger Zeit schieden sich lange, wasserhelle Krystalle von prismatischer Gestalt und grossem Glanze ab, und endlich erstarrte bei gehöriger Concentration die Lösung vollständig zu diesen Krystallen, die, auf Fliesspapier gebracht, über Schwefelsäure aufbewahrt wurden. Das Salz löst sich schwer in Wasser, leicht aber schon in verdünntem Alkohol, besitzt einen angenehmen, aromatischen Geruch, der an den des Benzoëäthers erinnert, schmilzt gegen 80° C. zu einer klaren Flüssigkeit, die wieder den für die Methstannäthyl-Verbindungen charakteristischen Geruch angenommen hat, und sublimirt, stärker erhitzt, indem sich beim Erkalten dieselben Krystalle wieder zeigen, die sich bei der freiwilligen Verdunstung der alkoholischen Lösung bilden.

Zur Bestimmung der Constitution des Salzes wurde eine abgewogene Menge desselben mit getrocknetem, fein geriebenen chlorsauren Kali innig gemengt und mit Kupferoxyd heftig geglüht.

0,4105 Grm. gaben:

0,7170 Grm. CO_2 = 47,63 p.C. C.

0,2340 Grm. HO = 6,33 p.C. H.

Mithin entspricht das Salz der Formel:

$$(Sn_2Ae_3)O, C_{14}H_5O_3.$$

				Gefunden.
2 At.	Sn	118	36,20 p.C.	
26 „	C	156	47,85 „	47,63 p.C. C.
20 „	H	20	6,14 „	6,33 „ H.
4 „	O	32	9,81 „	
		326	100,00 p.C.	

Cyansaures Methstannäthyloxyd, $(Sn_2Ae_3)O, NC_2O$.

Diese Verbindung wurde erhalten durch die Behandlung der Lösung des Chlormethstannäthyls in absolutem Alkohol mit cyansaurem Silberoxyd. Nachdem bei erneutem Zusatz von cyansaurem Silberoxyd keine Umwandlung desselben in Jodsilber mehr wahrgenommen werden konnte, filtrirte ich die Flüssigkeit und überliess sie der freiwilligen Verdunstung. Bald schied sich eine beträchtliche Anzahl kleiner, seidenglänzender, sternförmig gruppirter Nadeln ab, die von der Mutterlauge getrennt, zwischen Fliesspapier getrocknet und über Schwefelsäure gestellt wurden.

Das Salz ist in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich, zersetzt sich bei längerem Stehen an der atmosphärischen Luft in kohlensaures Methstannäthyloxyd, giebt beim Zusammenkommen mit den stärkeren Säuren Kohlensäure ab (wobei der charakteristische stechende Geruch nicht wahrgenommen werden konnte, da stets der intensive Geruch der Mythstannäthyl-Verbindung prävalirte) und entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak, welches dadurch erkannt wurde, dass die entweichenden Dämpfe, in ein Proberöhrchen, worin sich vollkommen neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul suspendirt be-

fand, geleitet, sofort darin eine schwarze Trübung erzeugten.

0,3185 Grm. des Salzes gaben nach öfterem Digeriren mit concentrirter Salpetersäure, Glühen etc:

0,1900 Grm. SnO_2 = 46,94 p.C. Sn.

Dieser Zinngehalt stimmt annähernd für die Formel: $(Sn_2Ae_3)O, NC_2O$. Wegen Mangels an reiner Substanz konnte eine Stickstoff-Bestimmung nicht gemacht werden, da eine ziemlich bedeutende Quantität genommen werden muss, zumal das Salz nur 5,67 p.C. N enthält.

				Gefunden.
2 At.	Sn	118	47,77 p.C.	46,94 p.C.
1 „	N	14	5,67 „	
14 „	C	84	34,01 „	
15 „	H	15	6,08 „	
2 „	O	16	6,47 „	
		247	100,00 p.C.	

Einen grossen Halt sowohl für den graphischen Ausdruck, dessen ich mich bedient habe, als auch für meine Anschauung des Methstannäthyls als Radical eines Alkohols, worin die Kohlenstoff-Atome durch Zinn und die Wasserstoff-Atome durch Aethyl substituirt sind, musste es gewähren, wenn es mir gelang, wenigstens darzuthun dass das Methstannäthyl den Wasserstoff vertreten könne, da es dann mit den einatomigen Alkoholen eine sehr charakteristische Eigenschaft gemein hätte, die besonders in letzterer Zeit durch die Entdeckungen von Löwig, Landolt, Würtz, Cahours und Hofmann dargethan und ausgebeutet worden ist. Am schnellsten und leichtesten hoffte ich nun die Substituirung eines Wasserstoff-Atoms bei dem Ammoniak, und vorzüglich bei dem Harnstoff, zu bewerkstelligen, zumal es mir schon gelungen war, den Cyansäureäther des Methstannäthyloxyds darzustellen, und vielleicht die Bildung eines zusammengesetzten Harnstoffes, worin das Methstannäthyl ein Atom Wasserstoff substituirt, ganz analog der Darstellung des Methylharnstoffes erfolgen konnte, durch Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung des cyansauren Methstannäthyloxyds. Zu diesem Zweck stellte ich nun das cyansaure Methstannäthyloxyd durch doppelte Umsetzung des cyansauren Silberoxyds und des Jodmethstann-

äthyls dar, leitete zu der alkoholischen Lösung des so gebildeten cyansauren Methstannäthyloxyds Ammoniak bis zur vollkommenen Sättigung der Flüssigkeit und liess nun bei gewöhnlicher Temperatur die Lösung verdunsten, löste wiederum in verdünntem Alkohol, filtrirte von einem fast unlöslichen Rückstand klar ab, überliess diese Lösung abermals der freiwilligen Verdunstung und erhielt auf diese Weise ziemlich scharf ausgebildete Krystalle, die durch öfteres Umkrystallisiren in ausgezeichneter Schärfe und Grösse auftraten und meist in Gestalt langer Prismen ohne ausgebildete Endflächen erschienen. Das strahlige Gefüge, der eigenthümliche Glanz erinnerte an den gewöhnlichen Harnstoff, der sich aber wohl kaum gebildet haben konnte, da sich eine Verdrängung des Methstannäthyloxyds durch Ammoniak aus seiner Stellung als Basis des cyansauren Salzes kaum annehmen liess, zumal es eine charakteristische Eigenschaft des Methstannäthyloxyds ist, das Ammoniak aus den Salzen auszuscheiden, und ausserdem die getrockneten, von der Mutterlauge befreiten und wieder umkrystallisirten, scharf ausgebildeten Krystalle, besonders bei der geringsten Erwärmung, den deutlichen Geruch der Methstannäthyl-Verbindungen wahrnehmen liessen und, auf dem Platinblech erhitzt, weisse Dämpfe ausstiessen, brannten und einen durch weiteres Glühen endlich weiss werdenden Rückstand (Zinnoxyd) hinterliessen. Gegen die Vermuthung, dass vielleicht auf das cyansaure Methstannäthyloxyd das Ammoniak ohne Einwirkung geblieben sei, und die Krystalle entweder noch unzersetztes cyansaures Methstannäthyloxyd oder durch die Berührung mit Wasser in kohlensaures Methstannäthyloxyd umgesetztes cyansaures Salz repräsentirten, sprachen: die von den beiden Salzen verschiedene Krystallform, die sehr grosse Löslichkeit in verdünntem Alkohol, die so augenscheinlich war, dass die Lösung, die bis auf ein gewisses Minimum abgedampft war, beim Anhauchen sofort zu den oben erwähnten Krystallen erstarrte, und die nicht stattfindende Gasentwickelung beim Uebergiessen der Krystalle mit einer stärkeren Säure. Zu den Resultaten dieser Voruntersuchung trat nun aber als be-

sonders zu berücksichtigend der Umstand hinzu, dass beim Kochen mit Kalilauge sich Ammoniak entwickelte. Dieses wurde auf eben dieselbe Weise, wie das beim cyansauren Methstannäthyloxyd erhaltene, durch Einleiten der entwickelten Dämpfe in ein Proberöhrchen, worin sich vollkommen neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul suspendirt befand, und bald erfolgende Schwärzung desselben erkannt. Durch alle diese Reactionen wurde ich nun veranlasst, diese Krystalle für die des hypothetischen Harnstoffes, in dem ein Atom Wasserstoff, durch ein Atom Methstannäthyl substituirt ist, zu halten und einer genaueren Betrachtung zu unterwerfen.

Methstannäthylharnstoff, $N_2H_3(Sn_2Ae_3)C_2O_2$.

Bevor ich weitere Reactionen mit der Substanz anstellte, beschloss ich zuvörderst, mir über ihre Zusammensetzung Gewissheit zu verschaffen, die ich am besten durch die Bestimmung ihres Gehaltes an Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff zu erlangen hoffte.

Um den Gehalt an Stickstoff zu erfahren, wurde die Substanz mit Natronkalk heftig geglüht und die entweichenden Dämpfe durch Salzsäure geleitet. Nach Beendigung der Operation wurde der Inhalt der Vorlage in eine Schale entleert, mit Platinchlorid versetzt und nun auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Ueberschuss des Platinchlorids in dem gebliebenen Rückstande wurde nun durch das gebräuchliche Gemisch gleicher Theile Alkohols und Aethers aufgenommen, von dem Ammoniumplatinchlorid auf einem tarirten Filter abfiltrirt, das Filter mit dem Niederschlage bei 100° C. getrocknet, gewogen und nun heftig geglüht. — Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung wurde auf dieselbe Weise bewerkstelligt, wie diess bei allen Salzen geschah. — Eine Zinnbestimmung schien mir unthunlich, da sich leicht beim Behandeln mit Salpetersäure zum Theil salpetersaurer Harnstoff bilden und beim Abdampfen als solcher verflüchtigen konnte.

0,2290 Grm. der Substanz gaben nach dem Glühen mit Natronkalk: 0,3835 Grm. $NH_4Cl, PtCl_2$, und nach dem Glühen derselben: 0,1695 Grm. Pt = 0,0240 Grm. = 10,48 p.C. N.

0, 1715 Grm. einer andern Portion gaben nach dem Glühen mit Kupferoxyd:

0,1975 Grm. CO_2 = 31,44 p.C. C und
0,1095 Grm. HO = 7,11 p.C. H.

Auf Grund dieser Resultate und weiter unten beschriebener Reactionen der Substanz, glaube ich wohl berechtigt zu sein, dieselbe als einen Harnstoff anzusehen, in welchem ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Methstannäthyl substituirt ist.

				Gefunden.	
2 At. Sn	118	44,69 p.C.			
2 „ N	28	10,61 „		10,48 p.C. N	
14 „ C	84	31,82 „			31,44 p.C. C
18 „ H	18	8,82 „			7,11 „ H
2 „ O	16	6,06 „			
	264	100,00 p.C.			

Die Umsetzung hatte mithin in ganz derselben Weise stattgefunden, in der die Bildung des Methylharnstoffes vor sich geht, wenn man die von Würtz angegebene Darstellungsweise der directen Einwirkung des cyansauren Methyloxydes auf Ammoniak befolgt, wie sich aus folgendem Schema ergiebt:

$$(C_2H_3)O, NC_2O + NH_3 = N_2H_4C_2O_2$$
cyansaures Methyloxyd. — Ammoniak. — Methylharnstoff.

$$(Sn_2Ae_2)O, NC_2O + NH_3 = N_2H_3(Sn_2Ae_2)C_2O_2$$
cyansaures Methäthyloxyd. — Ammoniak. — Methstannäthylharnstoff.

und es ist dieses Verhalten wohl ein augenscheinlicher Beweis, dass die Atomgruppirung der Zinn- und Aethyl-Atome in dem Methstannäthyl der Gruppirung der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome in dem Alkohol entsprechen muss, zumal auch die Reactionen des Stannäthylharnstoffs sehr mit denen des Methylharnstoffs übereinstimmen.

Ein Theil des Methstannäthylharnstoffs wurde in verdünntem Alkohol gelöst, Oxalsäure hinzugefügt, der entstandene Niederschlag durch Zusatz von Alkohol in Lösung gebracht und nun der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schieden sich bald klare, scharf ausgebildete, prismatische Krystalle ab, und nachdem der Alkohol vollständig verdunstet war, blieb als Rückstand ein Haufwerk von wasserhellen, ziemlich langen Säulen, die den Geruch der Methstannäthylverbindungen ganz verloren hatten, bei dem Erhitzen auf dem Platinblech aber weisse Dämpfe ausstiessen und ein Residuum hinterliessen, das beim längeren Glühen weiss wurde.

Eine andere in Alkohol gelöste Portion versetzte ich mit salpetersaurem Silberoxyd, wodurch ein schwärzlicher Niederschlag entstand (vielleicht reducirtes Silber?). Die klare, darüber stehende Flüssigkeit wurde auf ein Uhrglas gegossen, verdunstet und auf diese Weise eine beträchtliche Quantität von Krystallen erhalten, die ein blättriges Ansehen hatten und, zwischen den Fingern gerieben, deutlich den Geruch der Methstannäthylverbindungen erkennen liessen und nach dem Glühen auf dem Platinblech einen grauweissen Rückstand ergaben.

Eine dritte Probe wurde in Wasser gelöst, erwärmt und an einem mässig warmen Orte abgedampft. Das Resultat dieser Operation war eine undeutlich krystallinische Masse, anscheinend hygroskopisch, die, nachdem sie durch ätherhaltigen Alkohol aufgenommen war, beim Verdunsten in Gestalt von ziemlich klaren Krystallen erschien und beim Uebergiessen mit Säuren eine Kohlensäureentwickelung bemerken liess. — Salpetersäure, zur Lösung dieses Harnstoffes gebracht, bewirkte einen weisslichen Niederschlag, der dem Ansehen nach amorph erschien und wenig löslich war. Beim Erwärmen dieser von der Flüssigkeit gesonderten Substanz konnte der den Methstannäthylsalzen angehörende Geruch wahrgenommen werden.

Wenn auch auf diese eben erwähnten Reactionen weniger Rücksicht genommen werden darf, da die dadurch entstandenen Verbindungen keiner Analyse unterworfen

wurden, welche sich in Folge Mangels an Material nicht gut ausführen liess, so sind sie doch einigermaassen interessant, da sie sehr mit dem für den Harnstoff charakteristischen Verhalten übereinstimmen. Weiter oben bemerkte ich, dass bei der Einwirkung des Ammoniaks auf cyansaures Methstannäthyloxyd ausser dem entstandenen Methstannäthylharnstoff, der leicht in Lösung ging, auch ein fast unlöslicher Rückstand blieb, der durch Filtration abgesondert wurde. Nachdem derselbe vollständig getrocknet war, konnten in der schwarzbraunen Masse deutlich weisse, silberglänzende, krystallinische Blättchen beobachtet werden, die durch längeres Digeriren mit Alkohol in Lösung, von der ursprünglichen Masse getrennt und durch Verdunsten wieder schön krystallisirt erhalten werden konnten; indessen war doch die Menge zu klein, als dass mit ihr erfolgreiche Untersuchungen hätten angestellt werden können. Vielleicht ist dieser Stoff ein durch Einwirkung des Wassers (die Lösung des cyansauren Methstannäthyloxyds war in nicht concentrirtem Alkohol geschehen, und das Ammoniakgas, das hinzugeleitet wurde, war nicht getrocknet worden) auf das cyansaure Methstannäthyloxyd enstandener Dimethstannäthylharnstoff $= N_2H_2 2(Sn_2Ae_3)C_2O_2$.

$$2[(Sn_2Ae_3)O, NC_2O] + 2HO$$

Cyansaures Methstannäthyloxyd.

$$= N_2H_2 2(Sn_2Ae_3)C_2O_2 + 2CO_2.$$

Dimethstannäthylharnstoff.

Jodmethstannäthylammonium, $N(Sn_2Ae_3)H_3, J$.

Das Methstannäthyl hatte mir dadurch, dass es einen zusammengesetzten Harnstoff bildete, gezeigt, dass es überhaupt im Stande sei, ein Atom Wasserstoff zu substituiren, und ich glaubte dadurch zu der Annahme berechtigt zu sein, dass bei dem Zusammentreffen von Jodmethstannäthyl und Ammoniak eine dem jodwasserstoffsauren Methylamin analoge Verbindung entstehen würde nach dem Schema:

$$C_2H_3J + NH_3 = NC_2H_6J$$

Jodmethyl. Ammoniak. Jodwasserstoffsaures Methylamin.

$$(Sn_2Ae_3)J + NH_3 = N(Sn_2Ae_3)H_3J,$$

Jodmethstannäthyl. Ammoniak. Jodwasserstoffs. Methstannäthylamin.

deren rationelle Formel man auch schreiben könnte:

$$N\begin{cases}H_3\\C_2H_3\end{cases}J \qquad N\begin{cases}H_3\\(Sn_2Ae_3)\end{cases}J,$$

Jodmethylammonium. Jodmethstannäthylammonium.

indem man jedes derselben als ein zusammengesetztes Ammonium ansieht, das mit Jod verbunden ist. — Bei der Darstellung sättigte ich die alkoholische Lösung der Jodverbindungen, die sich in einer an dem einen Ende vorsichtig zusammengeschmolzenen Glasröhre befand, vollständig mit Ammoniak, schmolz darauf auch das andere Ende zu und erhitzte nun auf dem Wasserbade bei 100° C. Leider explodirte die Röhre, nachdem sie ungefähr vier Stunden lang die hohe Tension der Gase ertragen hatte, plötzlich, und ich verlor, mit Ausnahme einer kleinen Portion der Mischung, die ich vor dem Zuschmelzen aus der Röhre entfernt hatte, das Material für ausgedehntere Untersuchungen. Die gerettete Probe bestand nach der Verdunstung ihres Lösungsmittels in einem Gemenge langer, spiessiger Krystalle von ziemlichem Glanze und wenig merklichem Geruch. Dieselben lösen sich in verdünntem Alkohol schon mit grosser Leichtigkeit, wurden nach dem Umkrystallisiren in der ursprünglichen Gestalt wieder gewonnen und liessen, auf Platinblech erhitzt, einen Rückstand, der bei fortgesetztem Glühen weiss wurde.

Die weiteren Mittheilungen über die noch nicht vollkommen untersuchten Verbindungen, besonders aber über den Methstannäthylharnstoff und die Stickstoffverbindungen des Methstannäthyls werde ich in möglichst kurzer Zeit folgen lassen.

Bevor ich nun diese Abhandlung schliesse, sei es mir gestattet, noch über die Stellung des Methstannäthyls selbst, über die Rolle, die das Oxydhydrat spielt, und end-

lich über die für die Verbindungen desselben charakteristischen Reactionen, so weit dieselben bis jetzt von mir erkannt worden sind, eine kurze Uebersicht zu geben.

Wie ich durch die Aufstellung der rationellen Formeln des Methstannäthyls und dessen Verbindungen schon documentirt habe, folge ich der Löwig'schen Anschauungsweise der Stannäthyle, indem ich in diesem concreten Falle dasselbe als ein zusammengesetztes Methyl, worin die Kohlenstoffatome durch Zinn und die Wasserstoffatome durch Aethyl substituirt sind, ansehe. Dass letzteres den Wasserstoff zu vertreten vermöge, ist besonders durch die Arbeiten Hofmann's und Anderer über die zusammengesetzten Ammoniake und Harnstoffe dargethan worden, deren chemischer Charakter durch eine derartige Substituirung keineswegs verändert, sondern nur modificirt wurde. Speciell bei dem Ammoniak gelang es aber nicht nur, den Wasserstoff durch das Methyl oder eine diesem verwandte Atomgruppe, sondern auch den Stickstoff durch Metalle, wie Arsen, Antimon und Wismuth vertreten zu lassen, ohne dass die Eigenschaften des Ammoniaks dadurch wesentlich beeinträchtigt wurden, da die auf solche Weise entstandenen Körper gleich diesen mit einem Atom Wasserstoff, Methyl, Aethyl etc. metallähnliche Korper ergeben, deren chemisches Verhalten ganz dem des Ammonium entspricht.

Ohne mich nun auf längere Erörterungen einzulassen, in wie weit wohl die Möglichkeit einer Substitution der Kohlenstoffatome durch Zinnatome vorhanden ist, versuchte ich auf einem anderen Wege zur Erkennung der inneren Constitution des Methstannäthyls zu gelangen, indem ich prüfte, ob sich der ganze Atomcomplex dieses Radicals analog dem der einatomigen Alkohole verhalte, und besonders, ob er mit denselben die Eigenschaft theile, ein Atom Wasserstoff vertreten zu können.

Wie ich schon oben erwähnte, schien mir die Beantwortung dieser Frage am besten dadurch erhalten werden zu können, dass die Darstellung eines zusammengesetzten Harnstoffes versucht wurde, da, wie die damit angestellten Analysen und Reactionen zeigen, der entstandene Körper

wohl als der hypothetische Methstannäthylharnstoff angesehen werden muss, in welchem auf ganz analoge Weise, wie bei dem Methylharnstoff, ein Atom Wasserstoff durch Methstannäthyl substituirt wurde, so dürfte dieser Umstand wohl ein gewichtiger Grund zur Rechtfertigung meiner Annahme sein, dass das Methstannäthyl als ein zusammengesetztes Methyl zu betrachten, zumal dasselbe auch, wie es scheint, im Ammoniak den Wasserstoff zu vertreten vermag, worüber allerdings erst noch genauere Versuche entscheiden sollen.

Was nun die Stellung des Methstannäthyloxydhydrats anlangt, so nimmt dasselbe als sehr starke Basis seine Stelle ungefähr hinter dem Baryt ein, da es schon die Magnesia aus ihren Verbindungen ausscheidet und ebenso das Ammoniak an Basicität übertrifft. Die Bildung weisser Nebel mit der Chlorwasserstoffsäure und der scharfe, ätzende Geschmack sind sehr charakteristisch für dasselbe. Die einzelnen Reactionen habe ich bei der Beschreibung desselben schon ausführlich angeführt. Seine Salze, besonders das kohlensaure und schwefelsaure Methstannäthyloxyd*) sind, mit Ausnahme des salpetersauren, krystallinisch und können durch öfteres Umkrystallisiren in grosser Klarheit erhalten werden. Beim Uebergiessen der Salze, besonders der mit weniger starken Säuren, scheinen Nitroverbindungen zu entstehen, deren Studium indessen sehr viel Material kosten wird, da ein Theil des Zinns dabei immer in Zinnoxyd oxydirt wird. (Vielleicht kann das Aethyl theilweise durch Untersalpetersäure substituirt werden, und das Methstannäthyl dann die Formel ($Sn_2Ae_2NO_4$) erhalten.)

Für die Methstannäthylverbindungen sind nun folgende Reactionen besonders charakteristisch:

1) Jede Säure bringt beim Zusammentreffen mit der concentrirten Lösung des Methstannäthyloxydhydrates einen

*) Herr Prof. Römer hatte die Güte, die Krystalle dieser beiden Salze einer genaueren Prüfung zu unterwerfen. Die Winkel konnten nicht gemessen werden, da die Krystalle für das Anlegegoniometer nicht gross genug, und für das Reflexionsgoniometer nicht glänzend genug waren.

iederschlag hervor, da der Löslichkeitscoëfficient desselen grösser ist als der seiner Salze.

2) Chlorwasserstoffsäure verwandelt die Salze stets in ie Chlorverbindung.

3) Jodwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure reairen und veranlassen ebenfalls die Bildung der betreffenen Haloidverbindungen.

4) Schwefelwasserstoff erzeugt in den Lösungen der alze sofort eine starke Trübung, die allmählich verchwindet, indem sich ein gelblich gefärbtes Oel abcheidet.

5) Kohlensaures Ammoniak bewirkt sogleich, selbst n sehr verdünnten Lösungen des Hydrats oder der Salze n Alkohol, einen weissen, krystallinischen Niederschlag, ler sich bald auf dem Boden des betreffenden Gefässes ammelt. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst ihn nter Bildung eines Doppelsalzes. — In Aether ist das ohlensaure Methstannäthyloxyd ziemlich löslich.

6) Kohlensaures Natron reagirt ganz in derselben Weise.

7) Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak bringen einen iederschlag hervor von oxalsaurem Methstannäthyloxyd, elches aber weit weniger unlöslich ist als das durch Zuatz von kohlensaurem Ammoniak gebildete kohlensaure ethstannäthyloxyd.

8) Kalium, Natrium oder Zink reduciren die Haloiderbindungen des Methstannäthyls sehr leicht.

9) Rauchende Salpetersäure, zu einer Verbindung des ethstannäthyls gesetzt, bewirkt eine Entzündung desselen, die von einer Explosion begleitet ist.

Eingehendere Mittheilungen über die Schwefel- und ickstoffverbindungen, so wie über die Doppelsalze des ethstannäthyls, die noch zur vollständigen Abrundung r Arbeiten über dasselbe gehören, behalte ich mir vor.

Herr Prof. Löwig hat mich bei dieser Arbeit, als deren eistigen Urheber ich ihn anerkenne, auf das Bereitwilligste nterstützt, wofür ich ihm meinen aufrichtigen Dank abtatte.

V.

Ueber das Age oder Axin, ein in Mexico bereitetes trocknendes Fett.

Von

Dr. Felix Hoppe.

Vom königl. preuss. Marinearzte, Herrn Dr. Friedel, erhielt ich im Herbste des vorigen Jahres eine etwa 50 Grm. betragende Quantität eines gelben aussen getrockneten Fettes in Palmenblätter verpackt, mit der Aufforderung, diese Substanz, welche in Mexico unter dem Namen *Age* oder *Axin* medicinisch angewendet werde, chemisch zu untersuchen. Die Literatur der Chemie und Pharmakologie durchsuchte ich vergebens nach Andeutungen über dieses eigenthümliche Fett, und da nicht allein die chemische Constitution desselben manches Interessante bietet, sondern auch die technische und medicinische Verwendung desselben grosse Vortheile verspricht, so hat Herr Friedel mir dasjenige, was er über Ursprung, Gewinnung, medicinische Anwendung in Erfahrung gebracht hat, zur Veröffentlichung übergeben, und ich habe daran die Mittheilung der von mir bis jetzt gefundenen chemischen Verhältnisse dieser ausserordentlich zersetzlichen Substanz geknüpft. Herr Friedel schreibt mir Folgendes:

Als ich im Anfange März 1858 mit S. M. Fregatte Gefion nach Mexico kam, hatte ich das Vergnügen, in in Vera Cruz die Bekanntschaft des daselbst ansässigen Dr. Behrendt zu machen. Unter vielen schätzenswerthen Mittheilungen, welche er mir machte, erhielt ich auch den hier in Rede stehenden Körper zum Geschenk. Seinem Wunsche gemäss theile ich Ihnen denselben mit, da mir die Mittel zu einer genaueren chemischen Untersuchung fehlen.

Die mexicanische Pharmacopoë vom Jahre 1846 führt nämlich sub litt. A folgendes auf: „Age oder Axin. Eigen-

thümliche salbenartige Substanz, gewonnen aus dem *Coccus axin* La Slave's. *Tonicum Catagmaticum.*"

Dieses Age ist nun eine dunkelgelbe butterähnliche Substanz, die in kleinen länglich-viereckigen Packeten, 2 bis 3 Mal in getrocknete, ausgebleichte Pisang-Blätter eingewickelt und überkreuzt mit den rothen Bastfäden der *Yucca aloifolia* zugeschnürt, in die mexicanischen Apotheken geliefert werden. Der Ursprung dieser Substanz ist eben so eigenthümlich wie ihre sonstigen Eigenschaften. Auf mehreren harzigen und balsamischen Bäumen lebt nämlich in den heissen und gemässigten Strichen Mexicos eine Coccusart, die nach Art der Cochenille-Schildlaus cultivirbar ist. Sie erreicht ausgewachsen die Grösse eines Haselnusskernes und zeigt eine matte, röthlich-graue Farbe. La Slave (spanischer Missionär?), hat diesen Coccus nach seinem einheimischen Namen mit der Speciesbezeichnung *axin* genannt.

Die Exemplare, die mir davon zu Gesicht gekommen sind, waren theils in Spiritus aufbewahrt, theils getrocknet. Später beobachtete ich Legionen von eben ausgeschlüpften jungen Thieren. Ich hatte nämlich eine Schachtel voll der in dichte, feine, von den Mutterthieren abgestreifte, Wolle eingebetteten Eier mitgenommen, um sie zum Auskriechen etc. zu bringen. Sie waren von der Grösse eines kleinen, länglichen Stecknadelknopfes, oval und theils hellgelb, theils rosaroth gefärbt. Ob diese Verschiedenheit der Farbe durch Geschlechtsverschiedenheit bedingt wurde, vermag ich nicht anzugeben. Auf der Rückreise öffnete ich die Schachtel verschiedene Male, ohne eine Veränderung an dem Inhalt wahrzunehmen. Im Edinburgher Hafen bedeckten sich plötzlich die Wände meiner Kammer über und über mit blattlausartigen Thieren, Flüchtlingen aus jener Schachtel, und ehe ich Gelegenheit hatte, sie einzufangen und zu beobachten, hatten diensteifrige Hände alle Thierchen hinausgefegt.

Die Indianer Mexicos sammeln nun die in förmlichen Plantagen gezogenen grossen Thiere ein, tödten sie in heissem Wasser und schöpfen das aus den Thieren herausgetretene Fett ab, kneten es erkaltet in 2" lange, 1½" breite

und 1″ hohe Stückchen. Anfänglich bleibt die Masse aussen weich und butterartig; durch Liegen an der Luft verwandelt sich aber später ihre Rinde in eine orangerothe harte Kruste, welche circa 1 Linie dick wird und dann die weitere Lufteinwirkung abschneidet.

Das Fett hat einen angenehmen, an die Arnicablüthen erinnernden, Geruch und verbindet in chirurgischer Hinsicht die Vorzüge des Collodium, des Traumaticin und den einer kühlenden Salbe in sich. Das eigenthümliche schnelle Erhärten der Substanz an der Luft und die Verwandlung einer auf die Haut aufgetragenen Schicht derselben in eine nach Art des Collodiums haftende und sich contrahirende, elastische Membran, die man zu beliebiger Dicke erhöhen kann, ohne dass sie dabei aufblättert, und die elastisch bleibt, sichert ihr diese Stellung zu.

Die Mexicaner wenden desshalb auch das Age in allen den Fällen an, wo es ihnen darauf ankommt, von Eruptionen aller Art befallene Hautpartien, Brandwunden, Geschwüre, Extravasate, contundirte Stellen, Drüsengeschwülste, rheumatische Anschwellungen der Gelenke, locale Muskelrheumen mit einer milden, allmählich comprimirenden, luftabschliessenden Decke zu umgeben. Sie benutzen es ferner als Retentions- und Heilmittel bei entstehenden Hernien, indem sie die Haut über der Bruchpforte so lange damit bestreichen, bis sie sich sternförmig contrahirt und den Bruch zurückhält. Auch bei leichten Fracturen, ohne Neigung zur Dislocation der Bruchenden, soll es gute Dienste leisten. Vielleicht könnten kurze Bindenstücke damit bestrichen, einen eben so guten und weniger umständlichen Verband für die Fracturen geben, wie die Gypsbinden. Bei Varicositäten an den Unterschenkeln liessen sich ebenfalls gute Resultate erwarten.

Technisch ist es ein vorzüglicher Firniss für feine Stahlinstrumente gegen Rost.

Die Bäume, auf denen das Thier lebt, nennen die Mexicaner *Palo mulato* und *Ciruela*. Jenes ist eine Species von *Schinus*; ob sie identisch ist mit *Sch. molle L.* oder dessen *Var. β. Areira* kann ich nicht mit Bestimmtheit behaupten. Den botanischen Namen der 2. Gattung kann

ich nicht ausfindig machen, da ich denselben nicht gesehen habe.

Merkwürdig bleibt es vom chemischen Standpunkte, dass sich dieses eigenthümliche Product von einem Thier herschreibt, welches auf einer Pflanze einer Familie lebt, die durch viele ihrer Mitglieder besondere Producte erzeugt. Zu den *Cassavicae R. Br.* gehören bekanntlich *Anacardium orient.* und *occid.* (Acajou-Nüsse liefernd), *Pistacia terebinthina* (cypr. Terpentin), *Pistacia mastix* (Mastix), *Rhus vernicifera* (japan. Firniss), *Rh. succedanea* (japan. Wachs), *Rh. copallinum* (Copal und Anime). Die nahestehende Familie der *Amyriedeae* liefert das Elemi, Tacamahaca, Myrrhe, Meccabalsam, Olibanum, alles Substanzen, deren Vergleichung mit dem Age Stoff zu interessanten Untersuchungen geben würde. Eben so interessant würde es sein, eine vergleichende Untersuchung der Producte der Thiere aus der Familie *Homoptra* anzustellen, wie der Cochenille, des Gummilack, des Johannisblut (von *Cocc. polonicus*), der Absonderungen, welche die Arten von *Lecanium*, *Chermes*, *Lachnis*, *Aphis etc.* von sich geben."

Das von Herrn Friedel mir übergebene Age zeigte einen leichten etwas an Firnisse erinnernden Geruch, war völlig unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, viel leichter in heissem Alkohol, sehr löslich in Aether, bis auf die erhärtete Kruste der Oberfläche des Stückes, welche in allen jenen Flüssigkeiten unverändert blieb. Da Stücke des Fettes an der Oberfläche schnell erhärteten, wenn sie sich in Berührung mit atmosphärischer Luft befanden, so wurde die ätherische Lösung des Fettes aus einem Kolben durch Destillation von Aether befreit und im trocknen Wasserstoffstrome völlig getrocknet. Der Rückstand war eine bei 31° schmelzende und erstarrende Substanz von brauner Farbe, deren Schmelzpunkt sich niedriger zeigte, wenn sie längere Zeit auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von nahezu 100° erhalten war.

0,4087 Grm. des Fettes der Einwirkung der atmosphärischen Luft einige Tage über ausgesetzt (unter häufigem Auftröpfeln von etwas Aether zur Erneuerung des Zutrittes der atmosphärischen Luft zu dem noch unzer-

setzten Fette lieferten 0,4550 Grm. Gemenge von Stoffen, welche nur theilweise in Aether löslich waren; 0,295 Grm. in Aether unlöslicher Stoffe war darin enthalten. Durch Einwirkung der atmosphärischen Luft auf das Fett hatte dieses somit um 11,33 p.C. an Gewicht zugenommen. Dieselbe Veränderung des Fettes bewirkte Sauerstoff aus chlorsaurem Kali dargestellt unter Abnahme des Sauerstoffvolumen. Die Analyse*) des im Wasserstoffstrome getrockneten vor atmosphärischer Luft möglichst bewahrten Fettes gab folgende Werthe:

I. 0,2325 Grm. Fett gab 0,2180 Grm. Wasser und 0,6675 Grm. Kohlensäure.

II. 0,2460 Grm. Fett gab 0,2225 Grm. Wasser und 0,6980 Grm. Kohlensäure.

III. 0,1810 Grm. Fett gab 0,1720 Grm. Wasser und 0,5185 Grm. Kohlensäure.

IV. 0,1855 Grm. Fett gab 0,1733 Grm. Wasser und 0,5325 Grm. Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.
C =	78,32	77,38	78,12	78,29
H =	10,42	10,05	10,56	10,33

Bei der trocknen Destillation des Fettes zeigten sich Acroleïndämpfe; die Verseifung des Fettes mit alkoholischer Kalilauge ging schnell vor sich, beim Erkalten der alkalischen Lösung bildete sich ein gallertartiger, nach dem Abfiltriren und Trocknen pulvriger Niederschlag von hellgelber Farbe, der sich leicht in Wasser oder kochendem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol löste. Er wurde durch Lösen in heissem Alkohol und Erkaltenlassen gereinigt, dann in kochender alkoholischer Lösung mit einer heissen alkoholischen Lösung von essigsaurem Baryt zersetzt. Es entstand ein hellgelber, feinkörniger Niederschlag, bestehend aus einem Barytsalze, welches

*) Die sämmtlichen folgenden Analysen sind im Luft- und Sauerstoffstrome unter Vorlegung von Kupferoxyd im Platinschiffchen ausgeführt.

nicht ohne Zersetzung schmelzbar war, sich bei 100° gut trocknen liess und bei der Analyse folgende Werthe gab:

I. 0,381 Grm. Substanz gab 0,1615 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,303 Grm. Substanz gab 0,2395 Grm. Wasser, 0,6120 Grm. Kohlensäure und 0,1285 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0,310 Grm. Substanz gab 0,2370 Grm. Wasser, 0,6163 Grm. Kohlensäure und 0,1290 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,305 Grm. Substanz gab 0,2350 Grm. Wasser, 0,6050 Grm. Kohlensäure und 0,128 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergeben sich:

	I. p.C.	II. p.C.	III. p.C.	IV. p.C.
C =	—	55,08	54,22	54,15
H =	—	8,78	8,49	8,56
Ba =	24,92	24,93	24,46	24,69

Das Kalisalz, aus dessen einer Portion das eben beschriebene Barytsalz erhalten war, mit Salzsäure zersetzt, gab eine schwach gelb gefärbte, an der Luft unveränderliche, in Wasser unlösliche, in Alkohol oder Aether leicht lösliche, aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung beim Erkalten in mikroskopischen Nadeln sich ausscheidende feste Fettsäure, welche bei 42° schmolz und erstarrte. Diese Eigenschaften so wie die Zusammensetzung des Barytsalzes lassen kaum einen Zweifel, dass diese Säure mit der *Laurylsäure*, $C_{24}H_{24}O_4$, identisch ist.

Der laurylsaure Baryt erfordert nach seiner Formel die procentische Zusammensetzung:

C = 53,81 p.C.
H = 8,59 „
Ba = 25,63 „

Die Vergleichung der berechneten mit den oben angeführten beobachteten Werthen ergiebt, dass in dem untersuchten Barytsalze etwas zu wenig Baryum und dem entsprechend zu viel Kohlenstoff gefunden ist, eine noch

vorhandene Verunreinigung des Salzes durch eine Säure von höherem Atomgewichte somit wahrscheinlich ist; hierfür spricht zufolge der Untersuchungen von Heintz auch der etwas zu niedrig gefundene Schmelzpunkt der Säure. Zur vollständigen Reinigung durch die fractionirte Fällung fehlte es mir an der nöthigen Quantität der Substanz, doch gelang es durch Behandlung mit nicht viel kochendem Alkohol aus einer Portion der Kalisalze einen besonders schwer löslichen Theil desselben in geringer Quantität zu isoliren, welcher nach Zersetzung durch Salzsäure eine Säure lieferte, deren Schmelzpunkt ungefähr bei 60° war, so dass neben der Laurylsäure etwas Palmitinsäure oder Stearinsäure im Age anzunehmen ist.

Die alkalische alkoholische Lösung, aus welcher sich beim Erkalten laurylsaures Kali niedergeschlagen hatte, lieferte nach Zusatz von Salzsäure einen dicköligen Niederschlag, welcher durch Zusatz von Wasser noch sehr vermehrt wurde. Durch Decantiren und Waschen des Niederschlags mit kaltem verdünnten Alkohol wurde der Niederschlag getrennt und gereinigt, dann in Aether gelöst, filtrirt, der Aether abdestillirt und der ölige Rückstand im Wasserstoffstrome auf dem Wasserbade getrocknet. Er erstarrte noch über 0°, zeigte braune Farbe und Geruch ähnlich dem Leinölfirniss, und in 3 Analysen eine Zusammensetzung, welche fast genau der Leinölsäure nach Schüler's*) Untersuchungen entsprach. Da aber offenbar bei der Darstellung der Sauerstoff der Luft auf diese Substanz sehr energisch eingewirkt hatte, so sehr sie auch vor Berührung der Luft in Acht genommen war, so wiederholte ich diese Darstellung mit einer anderen Portion Age nur mit der Abänderung, dass die sämmtlichen Proceduren, Lösen im Aether, Filtriren, Auswaschen, Verseifung u. s. w. im Wasserstoffstrome vorgenommen wurden, so dass höchstens durch unbemerkbare Undichtheit der Korke und Kautschukröhren oder beim Anfügen der

*) Ann. der Chem. u. Pharm. CI, 252.

selben an Glasröhren (die jedoch so wie alle anderen Apparate vorher mit Wasserstoff gefüllt waren) Spuren von atmosphärischer Luft während der Behandlung das Age und die hervorgerufenen Producte treffen konnte. Die Filtration wurde in einem ganz geschlossenen Apparate vorgenommen und durch den Druck des Wasserstoffgases die Lösungen auf das Filter so wie auch bei den übrigen Proceduren aus einem Gefäss in das andere gebracht. Die schliesslich hierbei erhaltene Säure wurde nach dem Trocknen bei 100° durch den Wasserstoffstrom nach Umdrehung der Richtung desselben, die er während des Trocknens gehabt hatte, in ein enges Glasrohr aufgetrieben, welches bis auf den Boden des Kolbens reichte, darauf wurde zuerst oben diess Rohr fest verschlossen, der Kolben mit dem Rohre schnell horizontal gelegt, Kork und Rohr abgenommen und auch unten das Rohr mit einem Korke geschlossen. Die so erhaltene Säure ist dickflüssig ölig, bei 0° noch nicht erstarrt, von brauner Farbe, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol oder Aether. In Berührung mit Sauerstoff gebracht überzieht sich die Oberfläche jedes Tropfens binnen 1 bis 2 Minuten mit einem feinen Häutchen, welches die Substanz im Innern vor der weiteren Einwirkung des Sauerstoffs schützt; bringt man wasserhaltigen Aether auf das erhärtete Häutchen, so wird es runzelig durch Aufnahme von Wasser und Aether. Zu den folgenden Analysen wurden die ersten 3 aus der erwähnten Röhre entnommenen Proben benutzt; sofort nach Einbringung in das Platinschiffchen und schneller Wägung wurde die Probe in die Verbrennungsröhre gebracht und die Verbrennung begonnen.

Es gaben:

I. 0,250 Substanz 0,2350 Grm. Wasser und 0,713 Grm. Kohlensäure.

II. 0,217 Grm. Substanz 0,2015 Grm. Wasser und 0,6165 Grm. Kohlensäure.

III. 0,231 Grm. Substanz 0,2130 Grm. Wasser und 0,6510 Grm. Kohlensäure.

Hieraus ergeben sich die Werthe:

	I. p.C.	II. p.C.	III. p.C.
C =	77,78	77,48	76,86
H =	10,44	10,31	10,25

Die Analysen sind in der Reihenfolge angegeben, in der sie ausgeführt sind; vielleicht ist die fortgehende Erniedrigung des C und H gehaltes durch die bei dem öfteren Oeffnen der Röhre unvermeidliche Einwirkung des Sauerstoffs bedingt.

Von den eigenthümlichen Säuren der trocknenden Oele sind meines Wissens nur die Leinölsäure und die isomere oder mit dieser identische Mohnölsäure gut untersucht. Die Zusammensetzung, welche Schüler und Oudemans für diese Säuren gefunden haben, weicht beträchtlich von der der obigen Säure, die ich *Axinsäure* nennen werde, ab; übereinstimmend sind sie nur in dem Punkte, dass die Atomzahl des Wasserstoffs niedriger ist, als die des Kohlenstoffs. Es ist mir bei der ausserordentlich schnell fortschreitenden Oxydation der Axinsäure durch Berührung mit atmosphärischer Luft nicht möglich gewesen, Salze dieser Säure zu gewinnen, die Aufstellung einer Formel für dieselbe ist somit nicht ausführbar, und zwar um so weniger als auch die Glycerinverbindung der Axinsäure, welche im Age enthalten ist, mit Laurostearin zu sehr verunreinigt ist, als dass die obigen Analysen einen hinlänglich genauen Ausweis über die Zusammensetzung des Axinsäureglycerins geben könnten. Nimmt man an, wie es auch Schüler im ähnlichen Falle gethan hat, dass die Atomzahl des Sauerstoffs 4 ist wie bei den nicht trocknenden Fettsäuren, so würde nach obigen Analysen die wahrscheinlichste Formel der Axinsäure sein $C_{36}H_{28}O_4$, und die hieraus berechnete procentische Zusammensetzung: C = 78,25, H = 10,14 p.C. Ob diese Formel die richtige ist, hoffe ich bestimmen zu können, wenn mir mehr Age zur Hand sein wird. Jedenfalls geht aus den obigen Analysen hervor, dass die Axinsäure nicht in eine homologe Reihe mit der Leinölsäure zu stellen ist.

Bei der Verseifung des Age mit alkoholischer Kali-
ösung wurde nach Abscheidung der Säuren aus der wäss-
igen Flüssigkeit durch Neutralisiren, Abdampfen und
Extrahiren mit Alkohol eine hinreichende Quantität Gly-
erin erhalten; dass aber nicht allein die Laurylsäure,
sondern auch die Axinsäure in Verbindung mit Glycerin
im Age enthalten ist, zeigt auch, abgesehen von den Ver-
schiedenheiten in der Heftigkeit der Einwirkung des Sauer-
stoffs und der übrigen Eigenschaften beider Körper, noch
der im Age gefundene höhere Kohlenstoffgehalt. Dieser
letztere ist nur durch die Annahme erklärt, dass im Age
die Verbindung von 3 Atomen Axinsäure mit 1 Atom
Glycerin vorhanden ist. Nach der Berechnung würde diese
verlangen ($3(C_{36}H_{27}O_2), C_6H_5O_6$): $C = 78{,}98$ p.C., $H = 9{,}93$ p.C.,
somit etwas höheren Cgehalt und niedrigeren Hgehalt,
als die oben angeführten Analysen ergeben haben. Da
edoch das Age ausser diesem *Triaxin* auch Laurostearin
($C = 74{,}3$, $H = 11{,}2$ p.C.) enthält, so kann es nicht wunder-
bar erscheinen, dass die angegebene Differenz zwischen
den beobachteten und berechneten Werthen sich zeigt.
Eine Trennung des Triaxin im Age vom Laurostearin zu
bewerkstelligen erschien bei der geringen zu Gebote ste-
henden Quantität nicht wohl ausführbar.

Es ist bereits oben erwähnt, dass die Axinsäure durch
den Sauerstoff sehr schnell verändert wird, schneller als
man es selbst an dem Age sieht. Auch die Axinsäure
zeigt bei dieser Oxydation bedeutende Aufnahme von
Sauerstoff und dadurch bedingte Gewichtsvermehrung. Zur
Untersuchung dieses Verhaltens wurden einige Tropfen
Axinsäure über Quecksilber in trocknes Sauerstoffgas ge-
bracht und 12 Tage lang damit in Berührung gelassen,
die Säure schien dabei völlig erstarrt zu sein, und es liess
sich dann das rückständige Gas leicht rein in ein anderes
Absorptionsrohr überfüllen. Die Verhältnisse erschienen
edoch für eine quantitative Bestimmung der Sauerstoff-
aufnahme besonders deswegen sehr ungünstig, weil nicht
allein die erstarrende Säure der Quecksilberoberfläche beim
allmählichen Steigen des Niveaus in der Röhre eine un-
regelmässige Gestalt gab, sondern auch die erhärtende

oberflächliche Schicht der Säure das Innere vor der Einwirkung des Sauerstoffs schützte. Ungefähr 0,3 Grm. Axinsäure (aus dem gebildeten Aginin berechnet, siehe unten) absorbirten 5,1 C.C. von 0° und 1 Mm. Druck oder 0,0097 Grm. Sauerstoff; hiernach war also die Gewichtszunahme nur 3 p.C. unter der Annahme, dass nicht etwa Kohlensäure oder andere Gase noch bei dieser Oxydation ausgeschieden würden. Diess letztere zeigte sich in der That bei der Prüfung des nach Beendigung der Einwirkung übergefüllten Gases, indem eine eingebrachte Kalikugel nur eine höchst kleine Verminderung des Volumen hervorrief, die 1 p.C. des Gasgemenges kaum überstieg und eben so wohl durch Anwesenheit von Wasserdampf als Kohlensäure bedingt sein konnte. Ich habe diess Verhalten jetzt nicht weiter untersucht, da zur Beurtheilung der Processe eine nähere Kenntniss derjenigen festen Stoffe nöthig ist, welche bei dem Erstarren der Axinsäure gebildet werden. Wie sehr aber bei diesem Versuche die erhärtende oberflächliche Schicht das Innere des öligen Körpers von der Einwirkung des Sauerstoffs geschützt hatte, ergiebt der folgende Versuch. 0,459 Grm. Axinsäure wurden einige Tage der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt, dabei aber öfter durch Aufgiessen einiger Tropfen Aether die noch unzersetzte Säure der Einwirkung der Luft wieder zugänglich gemacht, dann bei 40° die erstarrte Masse getrocknet. Das Gewicht der Substanz betrug jetzt 0,522 Grm., so dass also eine Gewichtszunahme von 13,7 p.C. erfolgt war.

Die Producte, welche die Oxydation der Axinsäure liefert, sind, wie es bereits vom Age angegeben ist, theils unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, theils löslich in den beiden letzteren. Die unlösliche Substanz scheint ein neuer Körper zu sein, für den ich den Namen *Aginin* vorschlage; der in Aether oder Alkohol lösliche Stoff ist wohl identisch mit der bereits bekannten *Hypogaesäure*, welche Gössmann*) im Erdnussöl entdeckt hat.

---

*) Gössmann und Scheven, Ann. der Chem. u. Pharm. XCIV, 230.

Das Aginin durch Aether möglichst gereinigt, dann getrocknet bildet ziemlich spröde, leicht pulverisirbare Krusten, ist amorph, ohne Zersetzung nicht schmelzbar, von hellgelber Farbe, sehr hygroskopisch. Auf 80° erhitzt beginnt es sich sowohl in atmosphärischer Luft als auch in Wasserstoffgas unter Braunfärbung zu zersetzen, das Pulver klebt dabei etwas zusammen, es entwickeln sich Wasserdämpfe und farblose Gase, welche von Kalilauge absorbirt werden. Da die Kalikugel hierbei gelb gefärbt wird und einen aromatischen Geruch annimmt, ohne dass das Quecksilber sich irgend wie verunreinigt zeigt, scheint zugleich eine vielleicht kleine Quantität einer gasförmigen organischen Verbindung zu entstehen, welche durch Kali zersetzt wird. Mit Wasser in ein Glasrohr geschmolzen und auf 110° erhitzt bildete das Aginin eine dunkelbraune Lösung, in welcher einzelne braune Flocken schwammen. Durch Aetzalkalien wird es schon in der Kälte braun gefärbt und gelöst, durch Säuren wird in dieser Lösung ein flockiger Niederschlag gebildet. Durch Salpetersäure wird es unter Entwickelung salpetriger Säure beim Kochen gelöst, Wasser im Ueberschuss fällt aus dieser Lösung einen farblosen Körper in mikroskopischen Nadeln.

Die lebhafte Gasentwickelung, welche das Aginin schon unter 100° beim Erhitzen zeigt, erschwerte die Analyse dieses Körpers sehr wesentlich. Die Verbrennungen gaben folgende Werthe:

I. 0,3515 Grm. Substanz gab 0,199 Grm. Wasser und 0,674 Grm. Kohlensäure.

II. 0,2565 Grm. Substanz gab 0,1715 Grm. Wasser und 0,5672 Grm. Kohlensäure.

III. 0,2500 Grm. Substanz gab 0,1690 Grm. Wasser und 0,5520 Grm. Kohlensäure.

IV. 0,3243 Grm. Substanz gab 0,2130 Grm. Wasser und 0,7022 Grm. Kohlensäure.

V. 0,2935 Grm. Substanz gab 0,1935 Grm. Wasser und 0,6340 Grm. Kohlensäure.

VI. 0,2470 Grm. Substanz gab 0,1640 Grm. Wasser und 0,5410 Grm. Kohlensäure.

VII. 0,2005 Grm. Substanz gab 0,1310 Grm. Wasser und 0,4290 Grm. Kohlensäure.

VIII. 0,2345 Grm. Substanz gab 0,1415 Grm. Wasser und 0,5110 Grm. Kohlensäure.

Diese Werthe ergeben:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C =	59,58	60,31	60,21	59,05	58,94	59,74	58,35	59,43
H =	7,17	7,43	7,51	7,30	7,32	7,38	7,26	6,70

Es zeigen sich bei der Vergleichung dieser Zahlen sowohl hinsichtlich des Kohlenstoff- als auch hinsichtlich des Wasserstoffgehaltes nicht unerhebliche Differenzen, obwohl bei der Ausführung der Analysen keine Ursachen dieser Verschiedenheiten bemerkt wurden und gerade in einigen Analysen geringer C und H gehalt gefunden wurde, bei welchen die anfängliche Gasentwickelung aus der Substanz ziemlich ruhig vor sich gegangen war. Das Aginin war vor der Analyse stets längere Zeit über Schwefelsäure im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die wahrscheinlichste Ursache der Verschiedenheit sind Verunreinigungen des Aginin durch fremde Stoffe, von denen man es so lange wohl nicht völlig wird befreien können, als man kein Mittel besitzt, das Aginin zu lösen oder mit anderen Stoffen zu verbinden, ohne es zu zersetzen. Das zu den Analysen verwendete Aginin war theils direct aus dem Age theils aus der Axinsäure gewonnen; offenbar ist der aus beiden erhaltene Körper in Eigenschaften und Zusammensetzung derselbe. 0,459 Grm. Axinsäure lieferte bei möglichst weitgehender Zersetzung 0,270 Grm. Aginin oder 58,8 p.C. der zersetzten Säure.

Die bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf die Axinsäure neben dem Aginin entstehende in Alkohol oder Aether lösliche Substanz hatte eine hellgelbe Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt und erstarrt schon bei 35°, so dass die Erwärmung mit der Hand sie vollkommen flüssig macht, zersetzt sich besonders beim öfteren Umschmelzen an der Luft unter Abscheidung brauner Flocken von harziger Beschaffenheit, und zeigt dabei einen etwas ranzigen Geruch. Beim Erkalten heiss gesättigter alkoholischer Lösung erhält man sie in sehr

voluminösen Massen, welche aus Krystallblättchen bestehen, deren Faltungen unter dem Mikroskope das Bild von Nadeln simuliren, und beim Trocknen auf dem Filter erhält man einen seideartig glänzenden Ueberzug des Filters. In wässrigen Alkalilösungen ist die Fettsäure leicht löslich, und diese Lösung giebt mit alkalischen Erdsalzen Niederschläge, welche die Säure an die alkalische Erde gebunden enthalten. Durch salpetersaures Silberoxyd entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher das Silbersalz der Säure enthält, der Niederschlag schwärzt sich aber allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch schneller beim Erwärmen. 0,2625 Grm. des Silbersalzes über Schwefelsäure bei etwa 15° getrocknet gab 0,0825 Grm. Silber. Die alkoholische Lösung der Säure mit Aetzammoniak übersättigt, dann mit essigsaurem Baryt versetzt, gab beim Erkalten über Aetzkalk einen voluminösen Niederschlag, welcher schnell abfiltrirt aus heissem Alkohol umkrystallisirt und dann noch mit Wasser gewaschen wurde. Das Wasser nahm hierbei wieder Baryt auf und die Analyse der von Wasser nicht gelösten Barytverbindung gab folgende Werthe:

0,226 Grm. Substanz gab 0,191 Grm. Wasser, 0,4989 Grm. Kohlensäure und 0,069 Grm. schwefelsauren Baryt. Nach diesen Werthen würde die Zusammensetzung in 100 Gewichtstheilen sein:

	Beobachtet.	Berechnet ($C_{32}H_{29}BaO_4$).
C	= 60,21	59,73
H	= 9,39	9,02
Ba	= 18,47	21,33

Die Analyse der Säure selbst ergab:

I. 0,281 Grm. Substanz gab 0,3035 Grm. Wasser und 0,777 Grm. Kohlensäure.

II. 0,287 Grm. Substanz gab 0,3005 Grm. Wasser und 0,795 Grm. Kohlensäure.

Die Säure zeigte sonach die Zusammensetzung:

	I.	II.	Berechnet ($C_{32}H_{30}O_4$).
C	75,41	75,55	75,59
H	12,00	11,62	11,81
O	—	—	12,60

Wenn nach diesen Analysen nun auch die Silberverbindung mehr, die Barytverbindung weniger Basis ergeben hat, als die Rechnung nach der Formel der Salze der Hypogäsäure verlangt, so stimmt doch einerseits der Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften sehr genau mit den Angaben Gössmann's über die Hypogäsäure überein, und auch die Analysen der Säure selbst gaben hiermit ziemlich gut übereinstimmende Resultate. Die Zersetzlichkeit der Hypogäsäure, welche Gössmann bereits geschildert hat, und welche den Gliedern der Angelicasäuregruppe im Allgemeinen eigen ist, bewirkt sicherlich, dass bei der Bildung der Hypogäsäure aus der Axinsäure auch ein Theil derselben sich bereits weiter zersetzt, und hierin mag die Ursache des zu niedrig gefundenen Baryumgehaltes in obiger Analyse des Barytsalzes zu suchen sein. Vielleicht wird die Glycerinverbindung der Hypogäsäure, die sich bei der Zersetzung des Age neben dem Aginin bildet, der Einwirkung des Sauerstoffs besser widerstehen als die freie Säure; die zu Gebote stehende Quantität derselben war jedoch für diese Untersuchung zu gering. Die Analyse des neben Aginin aus dem Age gebildeten Fettes ergab folgendes:

I. 0,257 Grm. Substanz gab 0,252 Grm. Wasser und 0,689 Grm. Kohlensäure.

II. 0,230 Grm. Substanz gab 0,225 Grm. Wasser und 0,614 Grm. Kohlensäure.

Hiernach ergiebt sich die Zusammensetzung:

	I.	II.	Berechnet nach der Formel: $C_{32}H_{29}O_2, C_6H_7O_6 + 2(C_{32}H_{29}O_2), C_6H_6O_6$.
C	73,12	72,8	72,65
H	10,90	10,87	11,21
O	—	—	16,14

Nach diesen analytischen Ergebnissen kann das entstehende Glycerid (und ein solches ist es nach allen seinen Eigenschaften) nicht die Verbindung von 3 Atomen Säure mit 1 Atom Glycerin sein, denn eine solche Verbindung würde C 76,5 und H 11,5 der Rechnung nach verlangen; auch das Monohypogaeïn und Dihypogaeïn liegen ein jedes

in seinem Cgehalte um Procente von den gefundenen Werthen entfernt, die Beimengung von Laurostearin aber, welche aus dem Age in dieses fragliche Fett übergeht, könnte den Cgehalt nur etwas erhöhen, wenn das Fett Monohypogäin wäre, da es mit dem Dihypogäin nahezu gleichen Cgehalt besitzt; es bleibt demnach kein anderer Ausweg übrig, als anzunehmen, dass das bei der Oxydation des Triaxin gebildete Fett ein Gemenge gleicher Atome Mono- und Di-Hypogäin sei, und hierfür ergiebt sich auch noch eine weitere Bestätigung. Aus den oben erwähnten Versuchen ging hervor, dass aus 100 Th. Axinsäure 58,8 Th. Aginin und 54,9 Th. Hypogäsäure entstanden. Wollte man nun annehmen, dass aus jedem Atome Axinsäure ein Atom Hypogäsäure entstünde, so würde man die Formel der Axinsäure auf $C_{54}H_{42}O_6$ oder gar $C_{72}H_{56}O_8$ erhöhen müssen, um ein Atom Hypogäsäure daraus entstehen zu lassen. Schon die Formeln würden diese Erhöhung verlangen. Es ist daher das Wahrscheinlichste, dass bei der Oxydation der Substanz aus je 2 Atomen Axinsäure 1 Atom Hypogäsäure entsteht, und ist diess der Fall, so wird aus 2 Atomen Triaxin 1 Atom Monohypogäin und 1 Atom Dihypogäin gebildet werden, wie es auch die Analysen oben zeigten.

Die Processe des Trocknens von Leinöl und anderer trocknender Oele scheinen ganz analoge Verhältnisse zu bieten; bei einigen vorläufigen Proben mit getrocknetem Leinöl ergab sich, dass auch hier ein Fett neben einem bröcklichen in Aether unlöslichen Körper entsteht.

Weitere Mittheilungen über diese Zersetzungen so wie über die Oxydationsproducte des Age behalte ich mir noch vor.

VI.
Chemische Notizen.

Von
Alex. Müller.

1) Ueber die Ausziehung der löslichen Kieselsäure mittelst kohlensauren Natrons.

Es ist ein allzeit lästiges Gefühl, bei Extractionen über die Menge des angewendeten Lösungsmittels so wie über den Schluss der Ausziehung im Unklaren zu sein. Dasselbe wird auch Manchem bei Extraction der löslichen Kieselsäure aus unlöslichen Gemengen beigekommen sein, ohne dass er an die bekannte Fällbarkeit der Kieselsäure durch Ammoniaksalze gedacht hat. Und doch schliesst diese Reaction das gewünschte Kriterium in sich. Bei grosser Menge Kieselsäure im Verhältniss zur Sodalösung gerinnt der erste Theil des Filtrats durch Zusatz von Salmiak; je weniger Kieselsäure im Filtrat enthalten ist, um so schwächer wird die Trübung, und, wenn das Filtrat vollkommen klar bleibt, ist auch die Extraction der Kieselsäure beendet.

2) Veraschung organischer Stoffe mittelst Eisenoxyd.

Gräger empfiehlt zur Erleichterung von Einäscherungen die verkohlte Masse mit Eisenoxyd zu verreiben und dann weiter zu verbrennen. Der Vorschlag verdient alle Beachtung, doch dürfte es vortheilhaft sein, mehr dem Winke der Natur zu folgen. Bei Moorkulturen hat man Gelegenheit zu beobachten, dass der Torf um so leichter und vollständiger verascht, je röther die gebildete Asche ausfällt. Demgemäss imprägnire ich die zu veraschende Substanz, je nach deren Gehalt an Alkalien und Phosphor mit so viel Eisenoxyd in (salpetersaurer) Lösung, dass die Asche 20—40 p.C. Eisenoxyd zugemischt erhält. Nach vollständiger Trocknung ist es für manche Substanzen

(Rübensaft u. s. w.) vortheilhaft von oben her zu verbrennen, durch Löthrohr oder andere Weise.

Es ist mir nicht unwahrscheinlich, dass man mit gemeinschaftlichem Zusatz von salpetersaurem Eisenoxyd und Natron den Schwefel und Phosphor sämmtlich in der Asche gewinnen kann.

3) Quantitative Bestimmung der Salpetersäure in Rohsalpeter.

In Betracht, dass für Kalium oder Natrium, $NO_6 = Cl$, und durch Ersetzung des ersteren durch das letztere je ein Atom um $62 - 35{,}5 = 26{,}5$ leichter wird, ist die Bestimmung der Salpetersäure auf directem Wege möglich. Die Umwandlung des Nitrates in das Chlorid geht auf folgende Weise leicht und sicher von statten: Die in völlig trocknem und neutralem Zustand abgewogene Menge Nitrat wird in einem etwa 100 C.C. fassenden Glaskolben von hartem Glas mit etwa der dreissigfachen Menge concentrirter Salzsäure wiederholt nahe zur Trockne gekocht, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr auf Ozonpapier reagiren; die Anbringung eines Ventils, kleine Glaskugel mit Stiel, beschleunigt die Zersetzung der Salpetersäure etwas, indem die atmosphärische Luft gehindert wird, die salpetrige Säure wieder zu oxydiren.

Schliesslich spült man das Chlorid in ein Porcellantiegelchen, dampft es mittelst Luftbades zur Trockne, glüht und wägt. Es muss völlig neutral sein. Eine alkalische Reaction zeigt, dass die Salpetersäure noch nicht ganz entfernt war; eine saure kann eintreffen bei Gegenwart von Schwefelsäure, wenn zu schwach geglüht war.

4) Reaction der Molybdänsäure auf Curcuma.

Curcumapapier, eingetaucht in eine salzsaure Lösung von molybdänsaurem Ammoniak färbt sich rothbraun, ähnlich wie in alkalischer Lösung. Beim Eintrocknen tritt die Färbung noch deutlicher hervor und kann Veranlassung zu Verwechselung mit der bekannten Borsäurereaction

geben. Gleichwohl ist die Nüance der Braunfärbung eine andere durch Molybdänsäure als durch Borsäure.

5) Ueber Destillation concentrirter Schwefelsäure.

Um das Destilliren vom Boden der Retorte und somit das Stossen der Schwefelsäure zu vermeiden, habe ich mich mit Erfolg nachstehender Einrichtung bedient: In einen eisernen Kessel, der sich zu einem Sandbad für die betreffende Retorte eignet, legt man einen eisernen Blechring, der als Diaphragma die mit Schwefelsäure gefüllte Retorte trägt, und deren Boden $\frac{1}{2}$—1 Zoll vom Kesselboden entfernt hält; darauf umgiebt man die Retorte vollständig mit feinen Gusseisendrahtspähnen, bedeckt sie auch damit mit Hülfe einer für den Retortenhals passend ausgeschnittenen kurzen Blechröhre (ein Stück gewöhnliches Ofenrohr thut meistens die gewünschten Dienste), und beginnt die Erhitzung mit einem beliebigen Feuerungsmaterial, so dass die Seitenwände des Kessels einige Zoll hoch dem Feuer ausgesetzt sind. In Folge dieser Einrichtung befindet sich die Retorte mit ihrem Boden in einem äusserst schwach erwärmenden Luftbad, ist dagegen auf allen übrigen Seiten von dem gut leitenden Eisenbad umgeben.

VII.

Notizen.

1) *Ueber Jodessigsäure.*

In Anschluss an ihre früheren Untersuchungen über die Bromessigsäure (s. dies. Journ. LXXVIII, 354) haben W. H. Perkin und B. F. Duppa auch die analogen Jodverbindungen dargestellt (Phil. Mag. (4.) XVIII. No. 117. p. 54). Von diesen beschreiben die Verf. zunächst die Jodessigsäure $C_4(H_3J)O_4$.

Man erhält sie nur auf einem grossen Umweg, da die directe Einwirkung des Jods auf Essigsäure in höherer Temperatur (200° C.) eine Zerstörung der letzteren herbeiführte. Dieser Umweg war: die Behandlung des bromessigsauren Aethyloxyds mit Jodkalium, Zersetzung des hierbei gewonnenen jodessigsauren Aethyloxyds mittelst kalten Barythydrats und genaue Ausfällung des krystallisirten jodessigsauren Baryts durch verdünnte Schwefelsäure. Verdampft man die saure Lösung über Schwefelsäure, so bilden sich Krystalle, welche durch ein- bis zweimaliges Lösen und Abdampfen im Vacuo rein werden.

Die Jodessigsäure ist farblos und krystallisirt in dünnen weichen rhomboëdrischen Tafeln, die gepresst wie Perlmutter aussehen. Sie ist luftbeständig, schmeckt stark sauer, schmilzt bei 82° C. und röthet sich dabei schon ein wenig, bei höherer Temperatur wird sie völlig zersetzt, doch sublimirt eine Kleinigkeit. Sie besteht aus $C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\J\end{matrix}\right.O_4$, in 100 Th.:

				Berechnet.
C	12,83	12,83		12,84
H	—	—		1,60
J	—	—	67,89	68,42

Bei der Berührung mit Silberoxyd zerfällt die Säure sogleich in Glykolsäure und Jodsilber, und das Bleisalz, welches übrigens krystallisirt erhalten werden kann, ist eben so geneigt zu dieser Zersetzung und erleidet sie auch sogleich in der Kochhitze oder bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff.

Das *jodessigsaure Kali* und *Ammoniak* sind krystallinische luftbeständige und leicht lösliche Salze.

Das *Barytsalz* ist krystallinisch, mässig löslich und durch Alkohol ausfällbar, $C_4H_2JBaO_4$.

Das jodessigsaure Aethyloxyd ist eine ölige Flüssigkeit, die sich leicht zersetzt. Das Amyloxydsalz riecht wie Birnen und reizt Augen und Nase, wenn es erhitzt wird.

---

2) *Das Mangan soll mit dem Sauerstoff nur eine Säure, die Mangansäure bilden.*

T. L. Phipson (*Compt. rend.* 1860. *t. L.* (*No.* 14.) *p.* 694) ist nach vielen Versuchen mit dem mangansauren und dem übermangansauren Kali zu dem Schluss gekommen, dass das letztere Salz nichts als ein saures mangansaures Kali, $KO, 2MnO_3$, ist, entsprechend dem wasserfreien zweifach-schwefelsauren oder zweifach-chromsauren Kali. Alle diese Salze sind wasserfrei und krystallisiren in vom rhombischen Prisma abgeleiteten Formen.

Der Verf. hat mehr als 20 Analysen des sogenannten übermangansauren Kalis gemacht. Obwohl es wasserfrei ist, hängt diesem Salze doch etwas Feuchtigkeit an, und es kann im Wasserbade mehr als 1,5 p.C. mechanisch anhängendes Wasser abgeben. Vor der Analyse muss das Salz desshalb gepulvert und vollständig bei 100° getrocknet werden. Die Bestimmung des Metalls, des Kalis oder des Sauerstoffs führte zu der Formel

$$KO, 2MnO_3.$$

Das Kalibimanganat bildet eine purpurfarbene Lösung; wenn man überschüssiges Kali zufügt, so geht es in grünes mangansaures Kali, KO, MnO_3, über. Der saure mangansaure Baryt ist löslich, der mangansaure ist ein violetter Niederschlag. Auch das zweifach-mangansaure Kali giebt mit Barytsalzen keinen Niederschlag, während das mangansaure eine violette Fällung giebt. Ein Luftstrom, frei von Kohlensäure zersetzt das mangansaure Kali nicht, Kohlensäure aber bildet dasselbe durch Wegnahme von Kali in zweifach-saures Salz um:

$$2KO, MnO_3 + CO_2 = KO, CO_2 + KO, 2MnO_3.$$

Die grüne Lösung geht bekanntlich dann in Roth über, eben so wirken alle Säuren auf das mangansaure Kali.

Die Mangansäure ist die Verbindung, die man bis jetzt Uebermangansäure nennt; man erhält sie aus dem zweifach-mangansauren Kali oder Baryt. Sie ist eine sehr schwache Säure, treibt die Kohlensäure aus den Alkali-

salzen nicht aus, sondern wird im Gegentheil durch die Kohlensäure zum Theil aus ihren Verbindungen verdrängt.

---

3) *Ueber eine Verbindung des übermangansauren und des mangansauren Kalis.*

Von A. Gorgeu.

(Compt. rend. t. L. p. 610.)

Dieses Doppelsalz entsteht durch directe Verbindung des mangansauren Kalis mit dem übermangansauren und scheidet sich in Form hexagonaler Blättchen ab, welche denselben Glanz wie die zwei Verbindungen zeigen; dieser Umstand, so wie die Kleinheit der Krystalle und die intensive Färbung der Mutterlauge machen es erklärlich, dass man das Doppelsalz bis jetzt für mangansaures Kali ansah.

Bestimmungen des Herrn de Senarmont ergaben, dass die Form der Krystalle dieses Doppelsalzes wesentlich verschieden ist von der des mangan- oder des über mangansauren Kalis. Die Krystalle der letzteren gehören zum System des geraden rhombischen Prisma, während ihre Verbindung in schiefen symmetrischen Prismen krystallisirt.

Die Zusammensetzung des Doppelsalzes wurde durch Bestimmung des Kaliums und des Mangans, so wie durch Bestimmung des Sauerstoffs bestimmt, welche reducirende Körper aufnehmen, die das Mangan des Doppelsalzes in Oxydul verwandeln. Eben so wurde das mangansaure und das übermangansaure Salz untersucht, um die Methode der Analyse auf ihre Genauigkeit zu prüfen.

Das Kali wurde in salzsaurer Lösung des Doppelsalzes als Kaliumplatinchlorid bestimmt.

Das Mangan wurde in der salzsauren Lösung durch Schwefelammonium gefällt, und das Schwefelmangan durch Rösten und starkes Glühen in braunes Oxyd umgewandelt.

Die Bestimmung des Sauerstoffs geschah nach der einfachen und genauen Methode Hempel's, die auf der Umwandlung der Oxalsäure in Kohlensäure durch ein gegebenes Gewicht von übermangansaurem, mangansaurem Kali oder deren Doppelsalz beruht.

Die Resultate waren:

			Mittel.	Sauerstoff in Aeq.
Kali	39	40,5	39,8	3,06
Manganoxydul	39,2	39,5	39,8	4
Sauerstoff in Ueberschuss	19,7	19,8	19,8	8,95

Die einfachsten Verhältnisse, in denen sich übermangansaures Kali mit mangansaurem verbindet, wären ausgedrückt durch die Formeln:

1) Mn_2O_7KO, MnO_3KO.

2) $Mn_2O_7KO, 2MnO_3KO$.

3) $Mn_2O_7KO, 3MnO_3KO$.

Die Resultate der Analyse des Doppelsalzes stimmen am besten mit der 2. Formel:

$$Mn_2O_7KO, 2MnO_3KO.$$

Auch die Synthese des Doppelsalzes bestätigte diese Formel.

Es wurden drei Lösungen dargestellt, welche Mischungen von übermangansaurem und mangansaurem Kali enthielten, in den Verhältnissen, wie sie in den drei Formeln ausgedrückt sind; wenn man die Farbe dieser drei Lösungen mit derjenigen des Doppelsalzes in derselben alkalischen Lösung vergleicht, so findet man, dass ihre Farbe mit der Farbe der Lösung genau übereinstimmt, welche nach Formel 2 zusammengesetzt ist.

---

4) *Ueber den Bernsteincampher.*

Von M. Berthelot und H. Buignet.

(Compt. rend. t. L. p. 606.)

1) Die Bildung einer campherartigen Substanz aus dem Bernstein ist von verschiedenen Forschern angegeben

worden, die einen erhielten sie durch Behandlung des Bernsteins mit Salpetersäure, die anderen durch Kali. Die Substanz ist aber nie genauer untersucht worden, jedenfalls weil sie in so geringer Quantität entsteht. Man weiss nicht, ob sie im freien oder gebundenen Zustand im Bernstein präexistirt und betrachtet sie im Allgemeinen als identisch mit dem gewöhnlichem Campher, und nimmt an, sie habe unter den verschiedenen Umständen, wo sie entsteht, dieselbe Zusammensetzung.

2) Wir haben diese Substanz hauptsächlich aufs Neue untersucht, um etwaige Verhältnisse der Isomerie nachzuweisen. Man kennt bis jetzt mehrere Substanzen von demselben campherartigen Ansehen, die aber alle verschieden sind, die einen durch ihre Zusammensetzung, andere durch ihre physikalischen Eigenschaften. Alle nähern sich aber durch ihre Formeln dem Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, dessen zahlreiche isomerische Zustände die meisten flüssigen Kohlenwasserstoffe ausmachen, und zwar zeigt diesen Zusammenhang der Campher selbst, eben so seine Chlorwasserstoffverbindung, $C_{20}H_{16}, HCl$, der Borneocampher, welcher von $C_{20}H_{16}$ nur durch die Elemente von Wasser verschieden ist, $C_{20}H_{16}, H_2O_2$, der Campher der Laurineen, $C_{20}H_{16}, O_2$, welcher nur durch den Sauerstoffgehalt davon abweicht etc.

3) Der Bernsteincampher entsteht durch Destillation von Bernsteinpulver mit dem vierten Theil seines Gewichts Kali und einer grossen Menge Wasser; er verflüchtigt sich mit dem Wasser. Ein Kilogramm Bernstein liefert dabei 3 Grm. Campher.

Seine physikalischen Eigenschaften nähern sich ausserordentlich denen des gewöhnlichen Camphers, er unterscheidet sich jedoch davon schon durch einen besonderen penetranten und sehr anhaftenden Geruch.

Die Analyse ergab eine Zusammensetzung nach der Formel $C_{20}H_{18}O_2$, welche sich durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Wasserstoff von der des gewöhnlichen Camphers unterscheidet, und dieselbe ist wie die des Borneocamphers oder des Camphols oder Campholalkohols.

4) Beide sind aber nicht identisch, sondern nur isomer; denn das Rotationsvermögen des Borneocamphers ist + 33,4°, das des Bernsteincamphols +4,5°; dadurch sind sie auch zugleich unterschieden von zwei anderen isomeren Körpern, von dem künstlichen Camphol, dessen Rotationsvermögen + 44,9°, und vom Krappcamphol, von dem es — 33,4° ist.

5) Uebrigens ist das Bernsteincamphol ein Alkohol wie die übrigen, denn wir konnten durch directe Verbindung seinen Chlorwasserstoffäther, $C_{20}H_{17}Cl$, und seinen Stearinsäureäther erhalten.

Es ist wahrscheinlich, dass der Bernsteincampher in Form einer ätherischen Verbindung im Bernstein präexistirt, welche durch Kali ohne Veränderung daraus entwickelt wird, während die Salpetersäure den Aether oxydirt und ihn in einen neuen Körper umwandelt, wahrscheinlich isomer mit dem gewöhnlichen Campher. Die campherartigen Substanzen, welche aus dem Bernstein durch diese zwei Mittel gebildet werden, sind also nicht identisch.

6) Das Studium der ätherischen Verbindungen der verschiedenen isomeren Campholalkohole führt zu folgender Bemerkung. Diese Verbindungen sind nicht identisch, sondern einfach isomer, wie die Alkohole, von denen sie abstammen, denn sie regeneriren die Campholalkohole mit ihren ursprünglichen Eigenschaften. Wir haben diess vorzüglich an dem Stearincampholäther nachgewiesen, der aus dem Bernsteincamphol dargestellt wurde; er giebt beim Zersetzen durch ein Alkalihydrat das ursprüngliche Camphol mit seinen Eigenschaften, seinem Geruch und seinem Rotationsvermögen.

Wir haben also hier ein neues Beispiel von mehreren isomeren Alkoholen, welche isomere Derivate liefern und ihre Verschiedenheiten in den entsprechenden Verbindungen beibehalten.

---

5) *Ueber die Gegenwart des Harnstoffs im Chylus und in der Lymphe.*

Von Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. XLIX. p. 52.)

Vor zwei Jahren hatte ich zu Alfort Gelegenheit, einen fleischfressenden Stier zu sehen, dem man eine Fistel am *ductus thoracicus* gemacht hatte. Ich kam auf den Gedanken, in dem Chylus dieses Stieres auf Harnstoff zu suchen, indem ich voraussetzte, dass der Harnstoff nicht, wie man diess einige Mal annahm, in dem Blutgefässsystem entstehen müsse, sondern im Innern aller Gewebe, überall wo zum Leben unbrauchbar gewordene Substanzen durch das Athmen entfernt werden. Wenn dem so ist, so musste man den Harnstoff nicht nur im Blute (wo seine Gegenwart längst nachgewiesen ist), sondern auch in der Lymphe und folglich auch in dem Chylus des *duct. thorac.* wieder finden. Es scheint in der That natürlich, dass die lymphatischen Gefässe für ihren Theil mitwirken bei der Absorption der Substanzen, welche von der Metamorphose der Gewebe herrühren, in welche die Wurzeln dieser Gefässe tauchen.

Der Chylus des erwähnten Stieres zeigte sich sehr reich an Harnstoff. Ich habe ungefähr 600 Grm. Chylus in der Wärme coagulirt, die filtrirte Flüssigkeit verdampft, mit absolutem Alkohol wieder aufgenommen, verdampft und den alkoholischen Auszug mit Aether erschöpft, wobei vollkommen farblose Krystalle von Harnstoff zurückblieben, die theilweise in Nitrat umgewandelt wurden.

Diese Resultate veranlassten mich, meine Untersuchungen auf die Lymphe selbst auszudehnen, und ich konnte in der Lymphe des Hundes, der Kuh, des Stieres, des Pferdes Harnstoff nachweissen.

Es schien mir interessant, die Mengen des Harnstoffs zu vergleichen, welche im Blut, dem Chylus und der Lymphe desselben Thieres enthalten sind, zu welchem Zwecke ich einige quantitative Versuche machte. Das dabei in Anwendung gebrachte Verfahren gründet sich

auf eine Verbindung der von Liebig und Bunsen zur Bestimmung des Harnstoff angegeben Methoden.

Diese Versuche gaben folgende Resultate:

Name d. Thieres.	Nahrung.	Menge des Harnstoffs in 1000 Grm. Blut.	Chylus.	Lymphe.
Hund.	Fleisch.	0,089	—	0,158
id.	id.	—	0,183	—
Kuh.	Trockne Luzerne.	0,192	0,192	0,193
Stier.	Luzerne und Rapsölkuchen	—	0,189	0,213
Anderer Stier.	Oelkuchen; vor dem Wiederkäuen	—	—	0,215
Schafbock.	Gewöhnliche Nahrung, unterbrochenes Wiederkäuen.	(arterielles) 0,248	0,280	—
Schaf.	Gewöhnl. Nahrung.	—	0,071	—
Pferd.	„ „	—	—	{0,126 0,112

6) *Ueber einige neue Fälle der Phosphorescenz.*

T. L. Phipson hat darüber (*Compt. rend. t. L, p.* 316) folgende Mittheilung gemacht:

Milchzucker leuchtet beim Schlagen und Zerreiben wie der Rohrzucker und der Mannit.

Wenn man durch Reiben zwei Quarzstücken leuchtend gemacht hat, so bemerkt man einen starken und charakteristischen Geruch, der, wie der Verf. glaubt, von der Bildung einer kleinen Menge Ozon herrührt.

Die schönste Phosphorescenz zeigt sich, wenn man in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche eine grössere Menge Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd lebhaft schüttelt. Das Salz muss trocken und gut krystallisirt sein, es wird dann bei Anwendung von 1—2 Kilogrm. der Substanz die Erscheinung über alle Erwartung schön. Von anderen Salzen zeigte nur das gut krystallisirte Quecksilberchlorür eine ähnliche Erscheinung.

VIII.
Ueber Proteïnkrystalle in den Kartoffeln.

Von

Prof. Dr. **Ferdinand Cohn** in Breslau.

Als Reichert im Jahre 1849 seine Entdeckung der „Eiweisskrystalle“ im Blute des Meerschweinchens publicirte, fand dieselbe trotz der bestätigenden und erweiternden Beobachtungen von Kölliker, Remak und Leydig, und trotz der eingehenden chemischen Prüfung von Funcke und Lehmann bei einem Theile der Chemiker um so grösseren Widerspruch, als diese die Krystallisationsfähigkeit nur Substanzen von chemischer Reinheit und Einfachheit zuzuschreiben, diesen letzteren Charakter aber den Proteïnverbindungen abzustreiten gewohnt sind. Glaubte man doch bis dahin, einer Schwann'schen Analogie folgend, ziemlich allgemein, dass eben die Zelle als die organische Krystallform der Proteïnsubstanzen anzusehen sei, dass aber eine Krystallisation in den ebenen Flächen der anorganischen Krystallsysteme diesen Körpern nicht zukomme. Seitdem ist bekanntlich durch Hartig im Jahre 1855 die wichtige Entdeckung gemacht worden, dass im Pflanzenreich, und zwar im Inneren der Aleuronkörner, welche den Inhalt der meisten Samen ausmachen, in der Regel krystallisirte Proteïnstoffe eingeschlossen seien; es gelang diesem Forscher zugleich, die wesentlichsten Reactionen dieser Krystalle festzustellen. Rauwenhoff (*een word over* Hartig's *Klebermehl*), Trècul (*Note sur les cristaux organisées et vivants Compt. rend.* 1858 *II*, 255), so wie insbesondere v. Holle (Beiträge zur näheren Kenntniss der Proteïnkörner. Neues Jahrbuch für Pharmacie von Walz und Winkler 1858; Untersuchung der Seggen- und Getreidesamen 1859; vergleichende Uebersicht der Proteïnkörner im Samen der wichtigsten Familien der deutschen Flora 1860) haben Hartig's Entdeckung bestätigt und vervollständigt. Radlkofer in seiner Schrift „über Krystalle proteïnartiger Körper pflanzlichen und thierischen

Ursprungs, Leipzig 1859" hat nicht nur die chemischen Reactionen, so wie insbesondere das Verhalten der Aleuronkrystalle zum polarisirten Lichte auf das sorgfältigste untersucht, sondern auch namentlich dadurch zu ihrer genaueren Kenntniss beigetragen, dass er dieselben mit den übrigen krystallisirten Proteïnverbindungen des Thierreichs: im Blute (Haematokrystallin), in der Dotterflüssigkeit des Fischeies und des Eies der schuppenlosen Amphibien, Batrachier und Schildkröten (Ichthyn, Ichtidin, Emydin), endlich mit den von ihm entdeckten Krystallen in den Zellkernen von *Lathraea* zusammenstellte und die nahe Verwandtschaft aller dieser Körper nachwies. Die wesentlichsten Fortschritte für die Kenntniss von der chemischen Natur der Aleuronkrystalle verdanken wir der Untersuchung von O. Maschke (über den Bau und die Bestandtheile der Kleberbläschen in *Bertholletia*, botanische Zeitung, Dec. 1859 u. dies. Journ. LXXIX, 148).

Es gelang Maschke nicht nur, die Krystalle der Aleuronkörner aus der Paranuss einer makrochemischen Untersuchung zu unterwerfen und durch diese Methode die jeglicher mikrochemischen Prüfung unvermeidlich anhaftende Ungewissheit zu beseitigen, sondern auch durch *künstliche* Darstellung der Krystalle, die er in Wasser gelöst und aus der Lösung herauskrystallisiren liess, ihre Selbstständigkeit ausser Zweifel zu setzen. Durch die mikrochemischen Reactionen dieser Krystalle, insbesondere durch die käseähnliche Koagulation alkalischer Lösungen mit Hülfe von Milchzucker und Labflüssigkeit kam Maschke zu dem Schluss, dass die Kleberkrystalle als Verbindungen von Caseïn mit einer noch näher zu bestimmenden Säure anzusehen sind.

Wenn nach diesen Untersuchungen die Existenz krystallisirter Proteïnverbindungen überhaupt nicht mehr in Abrede gestellt werden kann, so beschränkte sich doch der Nachweis derselben im Pflanzenreiche bisher ausschliesslich auf das Aleuron; sie waren eben so wenig, wie dieses, ausserhalb des Samens, oder frei im Inhalt einer Zelle nachgewiesen worden. Nur die von Radlkofer entdeckten und einem eigenthümlichen Körper aus der

Reihe der Proteïnsubstanzen, seinem Phytokrastallin, zugeschriebenen Krystalle hatten sich in den Zellen des Sameninteguments, ausserdem auch in den übrigen Theilen der blühenden Achsen, in den Karpellen, dem Kelch, den Blütenstielchen, den Bracteen und den unterirdischen Blättern von Lathraea nachweisen lassen; in allen diesen Fällen jedoch stets nur im Inneren des Zellkernes und ausschliesslich bei dieser *einen* Pflanze. Das neue Vorkommen von Proteïnkrystallen, welches ich in Nachfolgendem zu erläutern habe, ist darum von Interesse, weil es die Existenz dieser Körper in einem ganz verschiedenen Pflanzentheil, und *zwar frei* im Inhalt der Zellen, erweist und somit auch ihre weitere Verbreitung im Pflanzenreich in Aussicht stellt.

Die Kartoffeln bestehen bekanntlich von aussen nach innen aus der Korkschale, die von mehreren flachen bräunlichen Zellschichten ohne festen Inhalt gebildet wird; aus der Rindenschicht von grossen stärkereichen Parenchymzellen, deren Amylumkörner nach Innen an Zahl und Grösse zunehmen; aus der Gefässbündelschicht oder dem Verdickungsring (Schacht) und aus dem Mark, dessen anatomische Structur von der Rindenschicht sich höchstens durch noch grösseren Stärkereichthum der Parenchymzellen unterscheidet (vgl. Schacht, Bericht über die Kartoffelpflanze und deren Krankheiten, Berlin, 1856 tab. II. Fig. 9).

Entfernt man durch einen feinen Schnitt die Korkschale von der Rindenschicht einer Kartoffel und schneidet von letzterer eine möglichst dünne Scheibe parallel der Schale ab, so findet man, dass die Zellen der obersten Reihen der Rindenschicht ausser einem grossen Zellkern nur noch einen trüben feinkörnigen Inhalt, wie wir weiter unten sehen werden, proteïnartiger Natur, wahrscheinlich Eiweiss oder Kleber, aber durchaus keine Stärkekörner enthalten. Es ist ein ganz ähnliches Verhältniss wie bei den stärkereichen Samen, deren oberste Schichten ebenfalls nur Proteïnverbindungen enthalten. Die tieferen Zelllagen der Kartoffel umschliessen ausserdem noch wenig und kleine Stärkekörner; die noch tiefer nach innen ge-

legenen dagegen sind mit grossen Stärkekörnern ganz vollgestopft. Zwischen den gewöhnlichen dünnwandigen Parenchymzellen sind einzeln eingestreut grosse, *stärker verdichtete*, fein punktirte Zellen; diese enthalten oft einen rothen Zellsaft, wenn das übrige Parenchym farblos ist; durch concentrirte Schwefelsäure färben sie sich unter Aufquellen der alsdann sehr deutlich geschichteten Membran gelb; sie entsprechen vielleicht trotz ihrer parenchymatischen Gestalt den Baststellen der Rindenschicht. Gerade die oberen stärkefreien oder -armen Zellen der Rindenschicht sind es, welche am leichtesten im Innern *Krystalle* erkennen lassen und zwar in der Regel in jeder Zelle nur einen einzigen, seltener deren zwei; diese sind alsdann gewöhnlich mit einer Seite übereinander gesetzt, mitunter findet man in einer Zelle zwei Krystalle zwillingsartig durcheinandergewachsen. Der Krystall befindet sich in der Regel von dem flüssigen Protoplasma der Zelle mehr oder weniger eingehüllt, der Innenfläche des Primordialschlauches anhängend, oft von jenen farblosen Kügelchen umgeben, die bei Einwirkung des Lichtes sich grün färben, wie denn überhaupt es vorzugsweise jene obersten stärkeren Zellschichten sind, in denen sich das Chlorophyll der im Lichte ergrünenden Kartoffeln entwickelt. Häufig liegt der Krystall neben dem Zellkern und jenen farblosen Chlorophyllkügelchen in einer Plasmaanhäufung eingeschlossen, von welcher sich verzweigte Fäden, Saftströmchen, nach den Zellwänden hinziehen.

Bei guter Ausbildung erscheinen die Krystalle als die schönsten regelmässigsten *Würfel* mit den schärfsten Kanten und Ecken und spiegelglatten Flächen. Ihre Grösse ist verschieden nach der Lage der Zellschicht, dem Alter der Knolle, und der Eigenthümlichkeit der Sorten. Die alleräussersten Zellreihen haben meist kleinere Krystalle, als die mehr nach Innen gelegenen; manche Kartoffelsorten zeigen die prächtigsten und grössten, andere überhaupt nur kleinere Krystalle. Höchst merkwürdig ist, dass, wie Herr Maschke mich zuerst aufmerksam machte, manche Sorten gar keine oder fast gar keine Krystalle enthalten. Ich habe Würfel von 0,007—0,013 Mm. Seite gemessen

In jungen Frühkartoffeln fand ich regelmässige Würfel von höchstens 0,004 Mm. Seite. Niemals habe ich an den Krystallen der Kartoffeln andere Flächen als die des Würfels auffinden können.

Die Würfel zeigen bei beginnender Auflösung und insbesondere bei Einwirkung des Wassers das Bestreben sich zu zerklüften, und zwar so, dass sie durch eine der Basis parallele Fläche in zwei Tafeln von halber Höhe zerfallen; in der Regel tritt dann gleichzeitig eine zweite Theilungsfläche senkrecht auf die erstere hervor, in Folge deren der Würfel in vier Theile sich spaltet. Sucht man die Krystalle durch Zerreiben der Zellen und Ausdrücken in Wasser oder durch Abkratzen mit dem Messer frei im Wasser zu isoliren, so findet man häufig solche Tafeln, die der Quere nach in zwei Hälften zu zerbrechen bestrebt sind. Seltener beobachtete ich ein Spalten des Krystalls durch eine Diagonalebene in zwei dreiseitige Prismen; andere Krystalle sind unregelmässig zerbrochen, was namentlich beim Druck mit dem Deckgläschen stattfindet, und zersplittern in mehrere kleinere Körnchen.

Die grössern Krystalle haben, wie gesagt, völlig glatte Flächen und scharfe Kanten; sie sind völlig durchsichtig und farblos und brechen das Licht stark, fast wie Eiweiss; sie verändern sich im Wasser anscheinend gar nicht. Die kleineren Krystalle dagegen zeigen im Wasser nicht nur besonders häufig jene schon erwähnten Spaltungen, sondern erleiden auch eigenthümliche Veränderungen in der Lichtbrechung und Consistenz. In Schnitten, welche ich 48 Stunden in destillirtem Wasser aufbewahrte, war der grösste Theil der Krystalle völlig unverändert, andere boten die erwähnten Spaltungen dar: noch andere erschienen tropfenartig mit abgerundeten Kanten. Viele Krystalle zeigten auf ihrer Oberfläche eine feine parallele Streifung, einer lamellösen Structur entsprechend, die durch manche Reagentien noch deutlicher hervortritt. Macerirt man einen Schnitt mehrere Stunden in Wasser von 40°, so werden die Krystalle noch stärker angegriffen, ohne sich jedoch völlig zu lösen.

Behandelt man einen Schnitt aus der obersten Rindenschicht der Kartoffel mit *Jodkalium-Jodlösung*, *so färben sich die Krystalle gelb*, und die Intensität der Färbung steigert sich bis zum tiefsten Goldbraun, je reicher an Jod die Lösung und je länger ihre Einwirkung fortdauert; sonst tritt keine Veränderung ein.

Setzt man *Carmin*, in möglichst wenig Ammoniak gelöst, zu einem zarten Schnitte, so tritt allmählich, wenn auch etwas langsam, eine Färbung ein, die sich zuletzt zum *tiefsten Roth* steigert, namentlich wenn man den Schnitt mit der Karminlösung eintrocknen lässt. Die lebendigen Zellen, die mit ihrem schleimigen concentrirten Inhalt gefüllt sind, lassen die Carminlösung nur langsam an die Krystalle treten, während die Zellkerne sich etwas rascher färben. Viel schneller erreicht man die Rothfärbung der Krystalle, wenn man statt der ammoniakalischen Carminlösung eine saure benutzt, indem man nach dem höchst empfehlenswerthen Verfahren von Maschke eine Lösung von Cochenille in Wasser anwendet und gleichzeitig dem Schnitt einen Tropfen Essigsäure zusetzt. Benutzt man hierbei die gekochten Krystalle, von denen später die Rede sein wird, und behandelt dieselben mit *Cochenillelösung* und dann mit Essigsäure, so werden fast *augenblicklich die Krystalle intensiv brennendroth;* diese Reaction ist eben so rasch und sicher wie die mit Jod. Die feinkörnige schleimige Substanz, welche namentlich die stärkefreien Zellen erfüllt (Eiweiss, Kleber), färbt sich ebenfalls roth. Da bei Anwendung von Jod die dunkelblau gewordene Stärke die Zellen undurchsichtig macht und dann auch die Krystalle verdeckt, so ist die Cochenillelösung das sicherste Mittel, auch die kleinsten Krystalle augenblicklich aufzufinden. Wenn man erst durch Carmin die Krystalle und Zellkerne roth und dann durch schwache Jodlösung die Stärkekörner blau färbt, so gewähren die prächtig contrastirenden Farben ein höchst zierliches Bild. Die Cochenillelösung allein gewährt uns die Möglichkeit zu untersuchen, ob die Krystalle sich nur in den äussersten Schichten der Rinde oder auch tiefer finden, wo sie selbst, wenn sie vorhanden wären, durch die Masse der Amylonkörner verdeckt würden.

ch untersuchte zu diesem Zwecke gekochte Kartoffeln, in enen die Stärke zu Kleister und dadurch durchsichtiger eworden war, und fügte nun Cochenille mit Essigsäure inzu. Es bildet alsdann das Proteïn ein rothes Netz wischen den aufgequollenen Stärkekörnern; Krystalle im nnern konnte ich jedoch nur selten und nicht mit voller icherheit ermitteln.

Ammoniak löst die Krystalle und zwar regelmässig und leichförmig von *aussen nach innen* vorschreitend, ohne dass ieselben aufschwellen oder sonst ihre Natur vorher verndern, ganz so, wie wenn ein Salz sich im Wasser löst. uerst werden die Würfelkanten aufgelöst, so dass es auseht, als ob der Würfel durch die Flächen eines Grantoëders abgestumpft worden; der Krystall wird unter nseren Augen kleiner und kleiner, so dass zuletzt nur le Kernform übrig bleibt, die schliesslich auch verschwinet. Ein Schnitt aus der Kartoffelrinde wird durch conntrirtes Ammoniak gelb gefärbt.

Essigsäure löst die Krystalle ebenfalls, aber in ganz ander, höchst merkwürdiger Weise. Die Krystalle werden imlich von *innen nach aussen* angegriffen; sie werden zust im Innern hohl, und zwar tritt bei regelmässiger Einirkung nicht zu concentrirter Essigsäure diese centrale öhle auf in Gestalt eines kleinen Hohlwürfels, indem sich erst die innerste Kernform auflöst; allmählich wird die öhle immer grösser und grösser, ohne ihre Würfelgestalt ı verlieren, bis vom ganzen Krystall nur eine dünne üllschicht übrig bleibt und auch diese schliesslich sich aflöst. Ist die Essigsäure concentrirter, so sieht man den rystall an der Stelle, wo das Reagens zuströmt, sich aufähen und ganz durchsichtig werden, dann sich rasch uflösen, wobei jedoch ebenfalls eine glashelle Hülle noch urückbleibt, welche die verworfenen Winkel und Kanten es Würfels erkennen lässt; später löst sich auch diese. lei grossen Krystallen beobachtete ich manchmal, dass ich die Höhle im Innern nicht in Gestalt eines Hohlürfels, sondern einer kugeligen Vacuole bildete, die sich ortwährend vergrösserte und die Krystallsubstanz zuletzt ur an den Ecken und Kanten übrig liess; alsdann zer-

riss diese Hüllschicht an einer Stelle, bog sich aufblähend zurück und verschwand endlich durch Auflösung, nachdem der gelöste Inhalt des Krystalls aus dem Riss ausgeflossen war. Wenn man die Krystalle vorher mit Jod gefärbt hat, so kann man diese Einwirkungsweise der Essigsäure oft noch deutlicher verfolgen. Einzelne Krystalle widerstehen der verdünnten Essigsäure länger, und zwar namentlich ihre äusseren Schichten, welche höchstens mehr oder minder aufquellen, und die parallele Streifung zeigen, während die inneren sich rasch auflösen. Die Erscheinung ist ganz die nämliche, wie wenn man Amylumkörner mit Säuren behandelt. Es beweist dieses Verhalten einerseits, dass die Krystalle, so gut wie die Stärkekörner, *für Flüssigkeiten permeabel sind* und die Endosmose gestatten, da das Reageus in's Innere des Krystalls einzudringen vermag, bevor die äusseren Schichten gelöst sind. Andererseits zeigt sich dass die äusseren Schichten des Krystalls, obwohl chemisch gewiss identisch mit den inneren, doch einen etwas anderen Cohäsionszustand, Dichtigkeit besitzen als die inneren, ganz so wie diess auch bei den Schichten der Stärkekörner nachgewiesen ist. Eine wirkliche, morphologisch und chemisch verschiedene Hülle der Membran, wie sie bei manchen Krystallen angegeben wird, konnte ich jedoch in denen der Kartoffel nicht nachweisen. Um das Verhalten der Krystalle gegen Essigsäure und Ammoniak zu studiren, ist es nothwendig, dieselben zu isoliren und frei im Wasser zu beobachten, da man an den innerhalb ihrer Zellen eingeschlossenen Krystallen die Veränderungen nicht mit genügender Sicherheit zu verfolgen vermag. Legt man einen ganzen Schnitt in concentrirte Essigsäure, so lösen sich die Krystalle nicht, sondern quellen zu Tropfen auf, wie ich sie bei der Einwirkung der Mineralsäuren bald ausführlicher beschreiben werde.

Kalihydrat in concentrirtem Zustande färbt den Schnitt schön gelb, ebenso auch die Krystalle, und verwandelt dieselben unter schwachem Aufquellen in kugelige dichte Tropfen, ohne sie selbst nach mehreren Tagen zu lösen; einzelne sind noch nach vielen Tagen ziemlich unverändert erkennbar. Fügt man nun aber Wasser hinzu und

verdünnt dadurch die Kalilösung hinlänglich, so lösen sich die Krystalle augenblicklich auf; *sie sind daher in verdünntem, nicht aber in concentrirtem Kali löslich.* Hiervon überzeugt man sich auch, wenn man direct verdünnte Kalilauge den Krystallen zusetzt; diese verschwinden darin fast augenblicklich, indem sie zergehen. Auch *Kalkwasser* löst die Krystalle.

Die *Mineralsäuren* zeigen auffallende Verschiedenheiten in ihrer Einwirkung, die ich zum Theil von dem verschiedenen Grade der Concentration ableite, zum Theil zu erklären noch ausser Stande bin. Tritt eine Säure (Schwefel-, Salpeter-, Salzsäure) zu einem frei im Wasser liegenden Krystall, so löst derselbe sich sofort, indem er an einem Ende plötzlich aufquillt, der Inhalt ausfliesst, die zerrissene Hülle sich zurückbeugt und dann ebenfalls auflöst. Dasselbe geschieht in der Regel, wenn die Krystalle sich noch im Innern der oberflächlichsten Zellen des Schnittes befinden und also das Reagens in voller Concentration wirken konnte. Andere Krystalle dagegen, namentlich die in tieferen Zellschichten befindlichen, verwandeln sich durch die Säure in stark Licht brechende, dichte Tropfen von schleimähnlicher Consistenz, die, meist kugelig, oft auch noch die ursprüngliche Würfelform bis auf die abgerundeten Kanten erkennen lassen. Es scheint hierbei eine Coagulation des Krystallsubstanz eingetreten zu sein, denn ein solcher Tropfen zeigt eine starke Resistenz gegen Lösungsmittel, ohne doch absolut unlöslich zu sein. Verfolgt man den Vorgang speciell, so sieht man den Krystall unter grösserem oder geringerem Aufschwellen Kugelgestalt annehmen, alsdann in seinem Inneren oft eine grössere oder kleinere Höhle entstehen, deren Umriss in der Regel würfelförmig ist; in dieser Höhle bilden sich bald feinkörnige Niederschläge. Die tropfenartig aufgequollenen Schichten, welche die Begrenzung des so veränderten Krystalls bilden, zeigen bald eine glatte, glänzende Oberfläche, mitunter erscheinen sie äusserlich unregelmässig grubig, wie von Vacuolen durchzogen. Hat man *Salpetersäure* angewendet, so färben sich hierbei die *Krystalltropfen citronengelb*, und diese Farbe nimmt mit der Zeit an Intensität zu; sie wer-

den, selbst wenn man die Salpetersäure erwärmt und auf dem Schnitt eintrocknen lässt oder mit ihm kocht, nicht zerstört, wohl aber intensiv gelb gefärbt. Setzt man nun *Kali* hinzu, so steigert sich die Färbung der Krystalle wie des ganzen Schnittes zum *schönsten Chromgelb* (Bildung von xanthoproteïnsaurem Kali).

In verdünter *Schwefelsäure* nehmen die Krystalle unter oft sehr bedeutendem Aufquellen Kugelgestalt an und es bilden sich im Innern Vacuolen; bei einem gewissen Concentrationsgrade der Säure lösen sie sich jedoch.

Fügt man dagegen *Zuckerlösung und dann Schwefelsäure* hinzu, so färben sich die Krystalle, insoweit sie nicht gelöst, sondern zu schleimigen kugeligen Tropfen aufgequollen sind, hyazintroth, während auch der ganze flüssige Zellinhalt rosenroth wird. Die Färbung wird mit der Zeit immer intensiver, und noch nach mehreren Tagen erkennt man die in Tropfen zerflossenen Krystalle an ihrer intensiven *pfirsichblüthrothen Farbe. Zuckerlösung* allein verändert die Krystalle nicht wesentlich.

Eine sehr elegante Reaction erhält man, wenn man zu einem Schnitt einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure ohne Zucker hinzufügt; diese löst gleichzeitig die Stärkekörner und die Krystalle, der Schnitt aber färbt sich schon in einer Minute prächtig pfirsichblüthroth, indem der aus der Stärke erzeugte Zucker mit dem Proteïn und der Schwefelsäure die bekannte Verbindung eingeht.

Das Millon'sche *Reagens* färbt den Zellinhalt und die Krystalle *intensiv ziegelroth.*

Rohe Salzsäure, in welche ein zarter Schnitt gelegt ist, bewirkt zunächst ein Zerfliessen der Krystalle zu Tropfen. Erwärmt man das Objectglas, auf welchem sich der Schnitt in einem reichlichen Tropfen Salzsäure, aber ohne Deckglas befindet, längere Zeit etwa bis zu 40°, so nimmt der Schnitt endlich eine *schöne violette Färbung* an, die um so intensiver wird, je mehr die Salzsäure eindunstet; dabei werden die aus den Krystallen hervorgegangenen Tropfen prächtig purpurroth gefärbt. Die Farbenreactionen auf Säuren lassen sich im Allgemeinen an gekochten Krystallen sicherer

studiren, da diese von den kräftigen Reagentien wenig oder gar nicht angegriffen werden.

Glycerin wirkt auf die Krystalle in eigenthümlicher Weise, fast wie Ammoniak; sie werden zunächst durchsichtig, man erkennt die einzelnen Krystalllamellen, die oft verschiedene Brechbarkeit zeigen; die äussersten Lamellen quellen etwas auf und lösen sich allmälich; und indem der Auflösungsprocess nach innen vorschreitet, verschwindet schliesslich auch das Kernkörperchen. Manche Krystalle zeigen parallele Schichtung, bevor sie sich lösen, andere scheinen diesem Reagens lange oder ganz zu widerstehen.

Höchst merkwürdig ist der Einfluss des *Kochens auf die Krystalle.* Man erhält gekochte Krystalle am leichtesten und einfachsten, indem man die ganze Kartoffel kocht, die Korkschale abzieht und von der darunter liegenden Schicht dünne Häutchen ablöst; werden diese durch einen leichten Druck mit dem Deckgläschen ausgebreitet, so isoliren sich in der Regel die einzelnen Zellen vollständig und man erkennt in ihnen nicht nur die unveränderte, auch wohl etwas aufgequollene Zellmembran, sondern inmitten der zu Kleister aufgeschwollenen, aber höchst durchsichtig gewordenen Amylonkörner den anscheinend unveränderten Krystall, der aber jetzt bei weitem deutlicher hervortritt als in der ungekochten, der Stärke wegen minder durchsichtigen Zelle. Es ist diess überhaupt die beste Methode, um die Krystalle in grosser Menge im Gesichtsfeld zu haben; es trennt sich nämlich durch das Kochen in der Regel der Zusammenhang der einzelnen Zellen vollständig, indem dieselben zugleich kugelig werden, ähnlich wie die in den reifen Schneebeeren; auf dieser Sonderung der Zellen nach dem Kochen beruht das sogenannte *Mehligwerden* der Kartoffeln, während bei erweichterem Zellgewebe dieses mitunter fast zerfliesst, wie es bei den schleimig werdenden Kartoffeln der Fall ist.

Die *gekochten Krystalle* zeigen die äusseren Würfelflächen vollkommen unverändert, auch Durchsichtigkeit, Lichtbrechungsvermögen ist nicht merkbar modificirt. Dagegen nimmt man nun an vielen Krystallen ein eigenthümliches Schichtungsverhältniss wahr: es sieht so aus, als hätten

die äussersten Lamellen sich ein wenig ausgedehnt und dadurch von dem inneren Würfelkern etwas entfernt, so dass zwischen beiden Flüssigkeit sich befindet; oder als hätten im Innern des Krystalls sich einzelne Lamellen gelöst und dadurch eine Scheidung zwischen den äusseren Schichten und dem Kern sich gebildet. Sehr oft findet man wohl auch, ähnlich wie bei den Amylonkörnern, unter einander abwechselnd, zwei, drei und mehr solche dichtere und dünnere Lamellen. *Viele Krystalle sind sogar im Inneren ganz hohl*, indem eine Kernform in Gestalt eines grösseren oder kleineren Würfels, beim Kochen aufgelöst wurde; zum Theil zeigen sie nur eine ganz kleine Höhlung. Ausser dieser äusseren Veränderung in vielen Krystallen haben dieselben aber auch sämmtlich eine innere chemische Umwandlung erlitten, die ich mit Radlkofer und Maschke *als Gerinnen oder Coagulation* bezeichnen will. Die *gekochten Krystalle* werden noch wie früher durch Jod gelb, durch Carmin roth; ja sie färben sich namentlich bei Zufügung einer Säure um vieles rascher und intensiver als die ungekochten. Dagegen sind sie *nun in Ammoniak unlöslich*, und selbst wenn dieses erwärmt wird und auf dem Schnitte eintrocknet, bleiben sie völlig unverändert; höchstens werden sie im Innern hohl. *Ebenso wenig lösen sie sich nun in Essigsäure*, wohl aber lässt diese Säure die Sonderung zweier oder mehrerer Schichten von verschiedener Dichtigkeit noch schärfer hervortreten oder sie vergrössert die innere Höhlung. Manchmal sind die äusseren Lamellen eines Krystalls ein wenig kugelig aufgequollen, während die inneren unverändert bleiben und die Würfelform noch zeigen.

In *Glycerin* sind die gekochten Krystalle unlöslich, werden aber durchsichtiger.

Concentrirte Kalilauge färbt den Schnitt gelb, lässt aber die äussere Form der Krystalle fast völlig unverändert, ja sie werden durch dieses Reagens erst recht deutlich erkennbar, da der übrige Zellinhalt durch dasselbe ganz durchsichtig wird; selbst Kochen oder Eintrocknen mit Kali zerstört die Krystalle nicht, macht sie nur aufschwellen, mit Beibehaltung ihrer Form; dagegen lösen diesel-

ben sich, gleich den ungekochten, nach der Verdünnung mit Wasser.

Salpetersäure färbt die gekochten Krystalle ebenfalls *gelb*, ohne ihre Form zu verändern; höchstens werden die Schichtungen deutlicher, oder es verwandeln sich wohl auch einzelne Krystalle in kugelige Klumpen; selbst Kochen mit Salpetersäure verändert diese Krystalle nicht. Lässt man zu einem Tropfen Salpetersäure, in welchem gekochte Krystalle vorhanden, etwas Kali unter das Deckglas zufliessen, so bildet sich, da sich die beiden Flüssigkeiten nur langsam vermischen, zwischen beiden eine scharfe Grenze, die allmählich vorschreitet, je weiter das Kali eindringt. Da, wo das Kali die mit Salpetersäure behandelten Zellen tränkt, färben dieselben sich schön chromgelb, und ebenso nehmen die Krystalle eine *prächtig goldgelbe Farbe* an, wobei sie zugleich *sehr bedeutend*, wohl auf das Vierfache ihres Durchmessers *aufquellen*, ohne jedoch die Würfelform zu verlieren; auch die Schichtungen bleiben deutlich. Man kann dabei beobachten, wie in einer und derselben Zelle, ja in demselben Krystall, die eine Hälfte, die noch nicht mit dem Kali in Berührung kam, blassgelb, die andere bereits goldgelb und aufgequollen ist. Noch eigenthümlicher ist die Erscheinung, wenn man nun einen Tropfen Wasser an dem anderen Ende des Deckglases zuströmen lässt. Es entfärbt sich nämlich durch Aussüssen der Schnitt, und zugleich *ziehen sich die Krystalle wieder auf ihr altes Volumen* zusammen — eine merkwürdige Thatsache, die in etwas modificirter Weise Radlkofer bereits bei den Krystallen von *Lathraea* beobachtet hat. Da Wasser und Kali sich ebenfalls nur schwer mischen, und die beiden Flüssigkeiten dabei durcheinanderwogen, so kann man an einem und demselben Krystalle verfolgen, wie derselbe *mehrmals hintereinander* bald goldgelb und aufgequollen, dann wieder farblos und und zusammengezogen ist, je nachdem er sich zeitweise in einen Strom von Kali oder Wasser eingehüllt findet; schliesslich aber lösen sie sich im verdünnten Kali auf.

Rohe Salzsäure färbt die Krystalle violett, *Zucker* und *Schwefelsäure* roth, ohne sie zu lösen; ist jedoch die

Schwefelsäure so concentrirt, dass sie die Zellwände zerstört, so lösen sich auch die gekochten Krystalle.

Ob *Alkohol* eine ähnliche Coagulation der Krystalle, wie das Kochen bewirkt, konnte ich nicht mit Sicherheit ausmachen, da es mir nicht gelang, dieselben frei in hinreichender Menge zu isoliren, und durch Erweichen ganzer Schnitte in Alkohol diese in Folge der Coagulation des flüssigen eiweisshaltigen Zellinhaltes zu undurchsichtig werden, um befriedigende Reactionen zu zeigen. Die Krystalle selbst verändern sich äusserlich nicht wesentlich in Alkohol. Gekochte Krystalle mit Aether behandelt, werden zum grössten Theil nicht verändert, einzelne runden sich jedoch zu Kügelchen ab, und wenn sie hohl waren, schlägt sich in ihrem Inneren körnige Substanz nieder.

Vergleichen wir nun die Reactionen, welche die Krystalle der Kartoffel zeigen, mit denen der übrigen krystallisirten Proteïnverbindungen, wie wir sie am vollständigsten in der Radlkofer'schen Schrift zusammengestellt finden, so begegnen wir einer so wesentlichen Uebereinstimmung, dass es schwer wird, einen durchgreifenden Unterschied im Verhalten der Kartoffelkrystalle zu denen des Hämatokrystallins, der Dotterplättchen, des Phytokrystallins und der Krystalle des Aleurons festzustellen. Ohne Zweifel in dieselbe Kategorie nach ihren Reactionen gehören auch die Krystalle, welche mein Freund, Dr. Auerbach, im Inneren eines Infusoriums, der *Amoeba actinophora* Auerbch., entdeckt und auf Tab. XX. Fig. 12 und 13 seiner Abhandlung: „Ueber die Einzelligkeit der Amöben“ (Zeitschrift f. wissensch. Zoologie v. Siebold und Kölliker VII. Bd., 4. Heft 1855) abgebildet hat. Alle diese Krystalle färben sich durch Jod gelb, wahrscheinlich auch durch Carmin roth; direct ist letzteres bisher allerdings erst bei den Krystallen des Aleuron und der Kartoffel nachgewiesen. Sie werden alle durch Salpetersäure gelb, durch Zucker und Schwefelsäure, wie durch salpetersaures Quecksilber roth. Radlkofer glaubt, dass nur die Krystalle von *Lathraea* sich durch erwärmte rohe Salzsäure violett färben, und findet in diesem Verhalten den Beweis, dass nur sein Phytokrystallin zu

den eigentlichen Proteïnkörpern gehöre; es soll diese Reaction das coagulirte Eiweiss, im Gegensatz zu den übrigen Proteïnkörpern, characterisiren. Aber auch die Aleuronkrystalle werden nach Maschke durch Salzsäure violett, und von den Kartoffelkrystallen habe ich das nämliche gefunden. Allen diesen Krystallen gemein ist ferner die Löslichkeit in verdünntem, die Unlöslichkeit in concentrirtem Kali, leichte Löslichkeit im Ammoniak, schwerere in Essigsäure, ferner das Lösen oder Aufquellen zu Tropfen in Mineralsäuren, je nach ihrer Concentration. Auch in Glycerin lösen sich sämmtliche Krystalle früher oder später; und durch Kochen gerinnen sie sämmtlich und werden alsdann für Säuren sehr schwer oder gar nicht löslich; ähnlich wirkt bei vielen, doch nicht bei allen, Alkohol. Sie haben sämmtlich die Neigung zu zerklüften, wahrscheinlich auch die Fähigkeit der Diffussion, die sich insbesondere durch Bildung von Vacuolen oder Lösung von innen aus darstellt. Nur in dem Verhalten gegen Wasser zeigt sich ein Unterschied, indem die Krystalle von *Lathraea* sich im Wasser sofort auflösen, die des Blutes und die Dotterblättchen sich theils schwerer, theils gar nicht lösen, ebenso die Aleuron- und Kartoffelkrystalle im Wasser unlöslich sind, aber sich zum Zerklüften neigen. Die Dotterplättchen und Blutkrystalle lösen sich auch in Jod oder zerfliessen, die des Aleuron und der Kartoffeln bleiben unverändert. Die Lösung des Hämatokrystallin in Ammoniak wird durch Essigsäure gefällt, der Niederschlag ist in Wasser löslich, was bei den anderen nicht beobachtet wird. So wahrscheinlich es nun auch ist, dass die bisher beobachteten Krystallarten verschiedenen, wenn auch sehr nahe verwandten Proteïnverbindungen angehören, so sind doch alle bisher beobachteten Unterschiede eigentlich nur quantitativer Natur, und scheinen nur auf einer grösseren oder geringeren Widerstandsfähigkeit gegen ihre Lösungsmittel (Alkalien, Säuren und selbst Wasser) zu beruhen, die jedoch bei den Krystallen derselben Kategorie schon so grosse Ungleichheiten zeigt, dass man zu einer chemischen Trennung, wie sie Radlkofer versucht hat, daraus allein nicht berechtigt scheint. Ein

wirklicher qualitativer Unterschied scheint mir insbeson
bei den pflanzlichen bisher noch nicht *erwiesen*; gleichw
nehme ich Anstand, die Kartoffelkrystalle, wie d
Maschke für die von *Bertholletia* gethan, geradezu
Caseïn zu erklären, da es mir nicht möglich war, die
krochemische Prüfung bei der Kartoffel vorzunehmen,
bei der nahen Verwandtschaft aller Proteïnverbindun
nur eine solche ein endgültiges Urtheil abzugeben verm
Die Annahme dagegen, als seien unsere Proteïnwü
überhaupt nur Afterkrystalle einer fremden Substanz,
etwa blos mit Eiweiss durchtränkt sei, muss ich allerdi
zurückweisen. Abgesehen von dem theoretischen Wi
spruch, dass ein anorganischer Krystall durch und du
von Proteïn durchdrungen sein sollte, so muss man d
fragen, welcher Stoff der Kartoffelzellen krystallisirt d
in Würfeln? Einen bisher bekannten giebt es nicht;
einen unbekannten zu postuliren, der sich durch ke
Reactionen kundgiebt, widerspricht den Gesetzen einer
ductiven Methode.

Interessant ist die Frage über die *Krystallform* die
Körper; dieselben zeigen unter einander grosse Aehnl
keit, indem offenbar bei allen eine Neigung zu quadr
schen oder hexagonalen Platten, Rhomboëdern o
Octaëdern hervortritt, ohne dass es bisher gelungen w
über ihre wahre Natur völlig in's Reine zu kommen.
Lathraea finden wir quadratische und rectanguläre Pl
chen, ebenso sind die Dotterplättchen krystallisirt; von
Krystallen, welche Auerbach in *Amoeba actinophora* e
deckte, sagt derselbe, sie erschienen beim ersten Anbl
als Würfel, bei genauerem Zusehen zeigten sie sich
dicke rhombische Tafeln mit Winkeln, welche den rech
sehr nahe kommen, dazwischen Octaëder und Säulchen
Octaëderflächen. Die Krystalle von *Bertholletia* sollen Octaë

*) Für die Kartoffelkrystalle dachte ich ursprünglich an Solan
doch haben die neueren Untersuchungen von Zwenger und Gı
lin (Liebig's Annalen für Chemie und Pharmacie, Februar,
1859) gezeigt, dass dieser in Nadeln krystallisirende Körper gar
nen Stickstoff enthält und zu den Glycosiden gehört.

oder Rhomboëder, die von *Ricinus* Octaëder und Tetraëder die von *Sparganium* Rhomboëder, die des Hämatokrystallin Tetraëder, Rhomboëder oder hexagonale Tafeln sein.

Radlkofer rechnet die Krystalle des Aleuron und Hämatokrystallin zum hexagonalen, die Krystalle von *Lathraea* und die Dotterplättchen zum rhombischen System. Maschke und Hartig betrachten die Aleuronkrystalle als reguläre. Die Krystalle der Kartoffel stellen in der grössten Mehrzahl so vollkommene Würfel dar, dass sie unzweifelhaft zum tesseralen System gehören; wenn zwischen ihnen einzelne quadratische Tafeln oder rectanguläre Säulchen vorkommen, so glaubte ich dieselben nach ihrer Entwickelung als gespaltene oder als verzerrte Würfel ansehen zu müssen. Unter den Krystallen in den Aleuronkörnern von *Casuarina* und *Nicotiana sanguinea* fand Hartig ebenfalls regelmässige Würfel ausgebildet (Bot. Zeit. 1856 p. 263). In den Blättern von *Pleurothallis circumplexus* insbesondere in den Zellen der Oberhaut, hat Trécul ebenfalls Würfel entdeckt (nur ausnahmsweise Rhombendodecaëder und Octaëder), die höchst wahrscheinlich in dieselbe Kategorie gehören, obwohl sie genügend chemisch untersucht sind; sie sollen sich in und aus Bläschen (*vesicules cristalligénes*) bilden und sich zellenähnlich durch Sprossung und Auswüchse vermehren (*Annales des sciences naturelles* 1858 *Bot. 4. Ser. Tom.* 10 *Pl.* 2. *fig.* 75).

Wichtig ist das Verhalten der Proteïnkrystalle zum *polarisirten Licht*. Radlkofer hat gezeigt, dass dieselben sämmtlich, wenn auch zum Theil nur schwach, doppeltbrechend sind; Maschke hat dasselbe, durch v. Mohl aufmerksam gemacht, für die Krystalle von *Bertholletia* nachgewiesen. Als ich die Kartoffelkrystalle unter dem polarisirten Lichte untersuchte, so erhielt ich negative Resultate, indem die Krystalle bei gekreuzter Stellung der Nicols im dunklen Gesichtsfelde völlig unsichtbar wurden, bei Einschaltung eines Glimmerblättchens hingegen mich keine merkbar verschiedene Färbung erkennen liessen. Ebenso erfolglos blieb ein Versuch mit Krystallen, welche in Nelkenöl gelegt waren, ein Verfahren, welches bei den *Bertholletia*-Krystallen die günstigsten Resultate geliefert

hatte. Bei der Kartoffel müssen zu diesem Behuf
Krystalle aus den Zellen herauspräparirt und dann
dem Objectglas eingetrocknet werden, ehe man das
zusetzen kann. Bei diesem Verfahren haften jedoch
Krystalle, welche anscheinend eine etwas klebrige O
fläche besitzen, so fest auf dem Glase, dass man sie
ter nicht mehr, wie nöthig, zu rollen vermag; daher h
auch das Nelkenöl keine Wirkung, nur nehmen die K
talle darin eine bräunliche Färbung an. Ich war sc
geneigt anzunehmen, dass die Kartoffelkrystalle auf
polarisirte Licht überhaupt nicht wirken, wenn nicht I
Maschke, der sich für diesen Gegenstand auf das frei
lichste interessirte, mich belehrt hätte, dass *bei güns*
Beleuchtung unsere Krystalle auf einem Glimmerblättc
welches das Roth erster Ordnung zeigt, in der That se
unter Wasser *farbig polarisiren.* So lange die Würfel
einer Seite liegen, zeigen sie allerdings keine Farben
schiedenheit; werden dieselben aber gerollt, so zeigen
auf ihren Flächen ein schönes Blau oder Gelb, je n
der Dicke der Krystalle, während das Gesichtsfeld se
blassroth erscheint.

Herr Dr. **Marbach**, dessen Autorität in diesem
biete allgemein anerkannt ist, hatte die Güte, diese B
achtung zu bestätigen. Später überzeugte ich mich, (
auch ohne Glimmerblättchen die Krystalle im dunl
Gesichtsfelde zwar völlig verschwinden, so lange sie
einer Würfelseite liegen, dass jedoch beim Wälzen
Kanten und Ecken mit schwach bläulicher Farbe, a
deutlich sichtbar werden. Hieraus ergiebt sich, dass
Krystalle der Kartoffeln, gleich den übrigen Proteïnk
tallen, das Licht, wenn auch nur schwach, doppelt brec
Nach den gewöhnlichen Annahmen würde diess dage
sprechen, dass unsere Krystalle zum regulären Sys
gehören, da jedoch, wie schon **Maschke** hervorgeho
eine Menge regulärer Krystalle auf das polarisirte L
wirken, so ist an diese Beobachtung kein entscheider
Schluss gegen das Krystallsystem zu knüpfen; im Geg
theil bietet uns dieselbe einen neuen *interessanten Beleg*
die Polarisation der regulären Krystalle, welche **Brews**

Biot, Mitscherlich und Marbach für andere Fälle nachgewiesen.

Radlkofer hat die merkwürdige Thatsache constatirt, dass die gekochten oder durch Alkohol coagulirten Krystalle ihr doppeltes Lichtbrechungsvermögen verloren haben. Von den gekochten Kartoffelkrystallen konnte ich hierüber nichts Bestimmtes feststellen, da es mir nicht gelang, dieselben unverletzt aus dem zu Kleister aufgequollenen Zellinhalt herauszupräpariren, und sie, wie diese schwierige Untersuchung unumgänglich erfordert, isolirt unter dem polarisirten Licht zu studiren. Uebrigens behalten die mit Alkohol behandelten Krystalle von *Bertholletia* ihre Polarisation, wie Maschke und Radlkofer bereits gezeigt und ich mich selbst überzeugt habe, da dieselben überhaupt durch Maceration mit Alkohol nicht in derselben Weise, wie durch kochendes Wasser gerinnen.

Ueber die Entwickelungsgeschichte der Kartoffelkrystalle vermag ich nichts anzugeben. Ich habe dieselben (im verflossenen Winter) überhaupt nur an völlig reifen, schon seit Monaten aufbewahrten Knollen studirt, weiss daher nicht, wann diese, bisher von allen Forschern übersehenen Krystalle auftreten, ob schon von Anfang an oder vielleicht erst nach einiger Zeit bei stärkerer Concentration des Zellinhaltes, etwa in Folge der Verdunstung; ebenso weiss ich nicht, auf welche Weise dieselben wachsen, und ob die kleineren unvollkommenen Krystalle, die ich gefunden, jugendliche Zustände der grossen, oder aus diesen durch Auflösung hervorgegangen sind; ich hoffe im Laufe des Sommers diese Lücke noch auszufüllen. Jedenfalls weisen sämmtliche bisher bekannte Thatsachen darauf hin, dass in den Proteïnverbindungen Krystallisationen eintreten können, sobald sie eine gewisse Concentration erreicht haben, wie diess im concentrirten Blut, im Dotter des Eies, in den austrocknenden Pflanzensamen, auch in den obersten Schichten der Kartoffel offenbar der Fall ist; dass jedoch die Concentration der Mutterlauge die einzige oder auch nur die Hauptbedingung für die Entstehung der Proteïnkrystalle sei, will ich damit nicht behaupten. Interessant ist in dieser Beziehung die Beob-

achtung von Auerbach, welcher fand, dass Amöben, welche gewöhnlich nur kleine fettglänzende (Proteïn?) Körnchen enthalten, an ihrer Stelle Krystalle zeigten, nachdem das Wasser, in dem diese Thierchen lebten, fast völlig eingedunstet war. Hartig vermuthet, dass das Asparagin mit der Entstehung der Krystalle in den Klebermehlkörnern in genetischer Verbindung stehe; ohne mir darüber irgend ein Urtheil zu erlauben, will ich doch daran erinnern, dass in der Kartoffel schon von Vauquelin neben Eiweiss und Kleber auch Asparagin gefunden worden ist (*Journ. de Phys. LXXXIV*, 113); dasselbe bestätigte Michaëlis (Archiv für Pharm. XIII, 233).

Radlkofer hat bereits hervorgehoben, dass die Proteïnkrystalle Eigenthümlichkeiten zeigen, welche bei anderen Krystallen nicht beobachtet werden; dass dieselben vor ihrer Lösung oder auch ohne solche aufquellen können, also an Volumen zunehmen, durch Auswaschen oder Neutralisiren des Lösungsmittels aber auf ihren früheren Bestand zurückgeführt werden; dass sie ferner durch gewisse Reagentien (Sublimat, Alkohol, auch durch Kochen) coagulirt werden können, ohne ihre Krystallform zu verlieren; dass demnach unter diesem Einflusse die Krystalle aufhören, Krystalle zu sein, und nur die Form behalten. Ich möchte hier also ebenso merkwürdige Eigenthümlichkeiten noch hinzufügen die Fähigkeit, durch Farbestoffe, wie durch Jod sich durch und durch zu färben, so wie die verschiedene Dichtigkeit, den verschiedenen Cohäsionszustand der inneren Schichten gegen die äusseren und die daraus hervorgehende auffallende Ungleichheit des Verhaltens gegen chemische Reagentien.

Alle diese Eigenthümlichkeiten lassen sich auf ein Gesetz zurückführen, auf welches zwar ebenfalls schon Radlkofer hindeutet, das ich jedoch als das Wichtigste durch meine Untersuchung erwiesen glaube: *die Krystalle der Proteïnverbindungen sind ganz ebenso für Flüssigkeiten permeabel und der Diffusion unterworfen;* sie sind, wenn man sich so ausdrücken will, *eben so porös, wie die Zellmembran und die Stärkekörner.* Auf dieser Thatsache beruhen alle die abnormen Erscheinungen, welche diese Krystalle in so

überraschender Weise zeigen. Wenn dieselben durch Jod oder durch Carmin gefärbt werden, wenn diese Färbung mit der Zeit an Intensität zunimmt, so beruht diess eben nur darin, dass die gefärbte Flüssigkeit bis in den innersten Kern des Krystalls eindringen kann, dass die Moleküle, welche den Krystall zusammensetzen, so weite Zwischenräume zwischen sich lassen, um wie in einem Filter noch die Einlagerung von Carmin- oder Jodmolekülen zu gestatten, eine Erscheinung, welche ihr nächstes Analogon in der Intussusception der Membranen findet. Wenn ferner in schwachen Alkalien und Säuren die Krystalle im Innern hohl werden und sich von innen nach aussen auflösen, so beruht diess offenbar nur darauf, dass im Widerspruch gegen das in der anorganischen Krystallwelt herrschende Gesetz, wonach sämmtliche Schichten des Krystalls in physikalischen wie in ihren chemischen Eigenschaften identisch sind, die äusseren Lamellen der Proteïnkrystalle eine grössere Dichtigkeit, wenn nicht gar ein anderes chemisches Verhalten angenommen haben, als die inneren. Denn obwohl die äusseren Schichten nach wie vor für Flüssigkeiten permeabel bleiben, also diffundiren und ihr Durchschwitzen ins Innere gestatten, so sind sie doch in geringerem Grade in ihnen löslich als der Kern. Worauf diese Veränderung beruht, welche die äusseren Schichten erleiden, und die ich als *Gerinnen* bezeichnet habe, ob auf einem durch Altersverschiedenheit verhindertem Cohäsionszustand oder auf der Einwirkung des Zellsaftes, der in den Kartoffeln schwach sauer ist, oder ob sie von Anfang an eine chemische Verschiedenheit besitzen, lasse ich vorläufig dahingestellt.

Der Umstand, dass die Krystalle schon durch Kochen hohl werden, spricht scheinbar allerdings dafür, als seien dieselben überhaupt nicht einfach, sondern als beständen dieselben aus mehreren, chemisch verschiedenen Substanzen, von denen die eine im Kern befindliche, in heissem Wasser löslich sei, die andere äussere darin coagulire. Ich halte jedoch eine solche Auffassung nicht für wahrscheinlich, da die Grösse des gelösten Kerns so variabel ist, derselbe oft ganz fehlt, alle Theile der Krystalle in

stärkeren Reagentien sich schliesslich gleich verhalten; ich glaube vielmehr, dass die ursprünglich gleichartigen Krystalllamellen erst später, vermuthlich durch den Einfluss der Zellflüssigkeit in einen Zustand grösserer Dichtigkeit oder des Gerinnens übergeführt werden, der ihr verschiedenes Verhalten gegen den Kern bedingt. Wenn man an die Beobachtung von Maschke sich erinnert, dass die Krystalle von *Bertholletia* in Wasser von 40° sich lösen, bei solchem von 80° aber coaguliren, so kann man sich auch das Hohlwerden der Kartoffelkrystalle so erklären, dass, die äusseren Schichten derselben bereits coaguliren, während die innern, einer etwas geringeren Temperatur ausgesetzt, noch in der Lösung begriffen sind. Die Lamellen geschichteter Zellmembranen und der Stärkekörner zeigen bekanntlich eine ganz ähnliche Verschiedenheit in dem Verhalten der inneren und der äusseren Schichten, die man in der Regel eher auf verschiedene Cohäsionsverhältnisse, als auf chemische Differenzen zurückzuführen geneigt ist; damit stimmt überein, dass Zellwand und Stärkekern in den meisten schwächeren Reagentien sich gleich den Proteïnkrystallen ebenfalls von innen nach aussen lösen, und dass nur die stärksten Reagentien alle drei von aussen nach innen angreifen. Wenn nun gleich, zwar nicht die thierische, wohl aber die pflanzliche Zellmembran und das Stärkekorn in ihrer chemischen Natur zu einer ganz anderen Classe gehören als die Proteïnsubstanzen, so haben sie doch mit diesen ausser der *Fähigkeit des Aufquellens*, für die wir keine theoretische Erklärung haben, offenbar auch das gemein, dass ihre Moleküle grosse Zwischenräume unter sich lassen, worauf doch allein die Erscheinung der Intussusception und der Diffusion in den Krystallen wie in den Membranen beruhen kann. Wenn Schwann und die meisten seiner Nachfolger die Zelle für den organischen Krystall erklärten, den Unterschied beider aber darin fanden, dass der Krystall seine Mutterlauge ausschliesse und für dieselbe undurchdringlich sei, nur durch Juxtapposition wachse; die Zelle aber aus permeablen Lamellen gebildet, ihre Bildungsflüssigkeit einschliesse und durch Intussusception sich ernähre, so

haben wir jetzt Körper gefunden, welche den Namen des organischen Krystalls in noch viel eigentlicherem Sinne verdienen als die Zellen, welche, obwohl in ihren wichtigsten Charakteren offenbar zu den Krystallen gehörig, in anderen eben so wichtigen Eigenschaften, insbesondere in dem Vermögen der Quellung, der Diffusion und in gewissem Sinne auch der Intussusception mit den Zellmembranen übereinstimmen. Der weite Abstand, welcher bisher die Krystalle der anorganischen und die Zellbildungen der organischen Welt auseinanderhielt, ist durch die Proteïnkrystalle ausgefüllt.

IX.

Ueber die Synthese des Jodwasserstoffäthers mittelst ölbildendem Gas.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. L, p. 612.)

Durch meine Untersuchungen über die Synthese der Alkohole habe ich gezeigt, dass die Kohlenwasserstoffe, welche von den Alkoholen durch die Elemente des Wassers unterschieden sind, die Eigenschaft haben, sich direct mit den Wasserstoffsäuren zu verbinden; es entstehen auf solche Weise die Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoffäther der verschiedenen Alkohole.

Diese Resultate können leicht festgestellt werden mit dem Propylen, C_6H_6, dem Amylen, $C_{10}H_{10}$, dem Caprylen, $C_{16}H_{16}$, dem Aethalen $C_{32}H_{32}$.

Aber das ölbildende Gas, C_4H_4, der einfachste und vielleicht der wichtigste in dieser Reihe der Kohlenwasserstoffe bietet einige Schwierigkeiten dar. Seine Verbindung mit der Bromwasserstoffsäure und besonders mit der Chlorwasserstoffsäure ist viel langsamer und viel

schwieriger herzustellen. Ich habe aus diesem Grunde einen neuen Versuch gemacht und es mit der Jodwasserstoffsäure zu verbinden gesucht.

Das ölbildende Gas vereinigt sich direct und viel leichter und schneller mit der Jodwasserstoffsäure als mit den übrigen Wasserstoffsäuren. Man verfährt dabei folgendermaassen:

In einen Literkolben mit langem Halse bringt man eine zugeschmolzene Röhre mit ungefähr 20 C.C. gesättigter wässriger Lösung von Jodwasserstoffsäure, zieht den Hals über der Lampe aus, füllt den Ballon mit reinem und trocknem ölbildenden Gas und schmilzt nun zu. Man schüttelt mit Vorsicht, so dass die Röhre zerbricht, und erwärmt darauf den Ballon in einem Wasserbade während 50 Stunden auf 100°.

Nach dieser Zeit hat sich die Verbindung gebildet, man öffnet den Ballon und lässt Kalilösung eintreten, um die überschüssige Jodwasserstoffsäure zu sättigen und trennt den Jodwasserstoffäther. Bei oben angegebenen Verhältnissen erhält man ungefähr 4 Grm. Aether, trotz der Verluste, welche die Flüchtigkeit des Aethers in der Atmosphäre des Ballons verursacht, und seiner Vertheilung auf der grossen Oberfläche des Ballons. Man destillirt den Aether nochmals, um ihn vollkommen zu reinigen.

Der Kochpunkt des auf solche Weise gebildeten Jodwasserstoffäthers liegt zwischen 72 und 73°; seine Dichte ist 1,98 bei 4°, und es folgt aus diesen Eigenschaften sowohl als aus den anderen physikalischen und chemischen Kennzeichen, dass der mittelst ölbildenden Gases erhaltene Jodwasserstoffäther identisch ist mit dem aus gewöhnlichem Alkohol erhaltenen Aether.

Seine Bildung ist eine Synthese im vollsten Sinne des Worts, sie wird durch folgende Gleichung ausgedruckt:

$$C_4H_4 + HJ = C_4H_5J.$$

X.

Ueber das Aethylenoxyd und Propylenoxyd, so wie Allgemeines über die Glykole.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. XLVIII, p. 101.)

Wenn man in einem verschlossenen Gefässe mit Chlorwasserstoffäther gesättigtes Glykol erhitzt, so verbinden sich beide Körper, während gleichzeitig Wasser austritt. Das Resultat des Versuchs ist ein neutraler chlorhaltiger Körper, der zu den Chlorwasserstoffäthern gehört und nach folgender Gleichung entsteht:

$$\underset{\text{Glykol.}}{C_4H_6O_4} + HCl = \underset{\text{Chlorwasserstoffs. Glykol.}}{C_4H_5ClO_2} + H_2O_2.$$

Ich nenne diese Verbindung monochlorwasserstoffsaures Glykol; die holländische Flüssigkeit ist das dichlorwasserstoffsaure Glykol. Ersteres ist eine farblose, geschmacklose, in Wasser lösliche Flüssigkeit, welche bei 128° siedet und folgende Zahlen bei der Analyse gab:

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	29,66	C_4	29,82
Wasserstoff	6,56	H_5	6,21
Chlor	—	Cl	44,09
Sauerstoff	—	O_2	19,88
			100,00

welche den Formeln entsprechen:

$$C_4H_5ClO_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2.\atop Cl$$

Das monochlorwasserstoffsaure Glykol wird von Kalilösung sogleich zersetzt unter Bildung von Chlorkalium und Entwickelung eines entzündlichen Dampfes, der wie ölbildendes Gas brennt. Dieser Körper ist Aethylenoxyd oder das Oxyd des ölbildenden Gases, dessen Chlorür die holländische Flüssigkeit ist. Seine Bildung auf die an-

gegebene Weise findet unter Austreten von Chlorwasser stoff aus der chlorirten Verbindüng statt:

$$C_4H_5ClO_2 = C_4H_4O_2 + HCl.$$

Für die Zusammensetung des Aethylenoxyds wurd der Formel $C_4H_4O_2$ entsprechend gefunden:

	1.	2.	Berechnet.	
Kohlenstoff	54,39	54,75	C_4	54,54
Wasserstoff	9,29	9,00	H_4	9,09
Sauerstoff	—	—	O_2	36,37
				100,00

Die Formel $C_4H_4O_2$ wurde bestätigt durch die Be stimmung der Dampfdichte, welche folgende Zahlen gab

Gewicht der Substanz	0,165.
Barometer	746 Mm.
Differenz der Niveaux des Quecksilbers	135 „
Temperatur des Bades	73° C.
Volumen bei 73°	141,5 C.C.

Diess entspricht 1,422 für die Dichte (berechnet 1,52 Das Aethylenoxyd ist folglich isomer mit Aldehyd, den es sich in einigen Eigenschaften nahe stellt, während es i anderen wieder davon abweicht.

Bei 0,7465 Mm. Druck siedet es bei 13,5°, das Alde hyd bei 21°. Wie das Aldehyd löst sich das Aethylenoxy in allen Verhältnissen im Wasser und verbindet sich mi saurem schwefelsauren Natron zu zerfliesslichen Krystallen die einen zugleich frischen und schwefligen Geschmac besitzen. Mit ammoniakalischem Aether bildet es die da Aldehyd charakterisirenden Krystalle nicht. Von Phos phorchlorid wird es mit ausserordentlicher Heftigkeit an gegriffen unter gleichzeitiger Bildung von Aethylenchlorü und Phosphoroxychlorür:

$$C_4H_4O_2 + PCl_5 = C_4H_4Cl_2 + PO_2Cl_3.$$

Man sieht, dass diese Verbindung einige Eigen schaften der Aldehyde zeigt und einer neuen Reihe vo Körpern angehört, welche die merkwürdigsten Beziehunge der Isomerie mit den eigentlichen Aldehyden darbieten.

Durch aufeinanderfolgende Behandlung des Propyl glykols mit Chlorwasserstoffgas und mit Kali erhielt ic das zweite Glied dieser neuen Reihe, das Propylenoxy

$_4H_6O_2$, isomer mit dem Propionsäurealdehyd. Wenn die sogenannten Aldehyde Hydrüre von sauerstoffhaltigen Radicalen sind, so sind die von mir entdeckten Verbindungen die Oxyde von zweiatomigen Kohlenwasserstoffen. Diese Beziehungen werden durch die Formeln ausgedrückt:

$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$	$C_4H_5 . O_2$.
Aldehyd.	Aethylenoxyd.
$\left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$	$C_6H_6 . O_2$.
Propionsäure-aldehyd.	Propylen-oxyd.

Die Oxyde des Aethylen und Propylen repräsentiren nach meiner Ansicht die wahren Aether der Glykole, denn sie sind fähig, die Chlorüre und folglich die correspondirenden Glykole zu regeneriren. Wirklich entstehen die gewöhnlichen Aldehyde, wenn den Glykolen Wasser durch Chlorzink entzogen wird. Diese energische Reaction ist aber viel weniger rein als die oben beschriebene und giebt Veranlassung zu einer Molekularveränderung des Products, das überdiess bei erhöhter Temperatur entstanden ist. Und ausserdem sind die Aldehyde, wie ich schon früher angab, nicht fähig, die Verbindungen der Glykole zu regeneriren, aus welchen sie entstanden sind.

Schliesslich seien hier in Kürze die Resultate meiner Untersuchungen über die Glykole angeführt.

Die Existenz des Glykols ist nicht eine in der Wissenschaft einzeln dastehende Thatsache. Sie ist einerseits durch die Entdeckung der höheren Glykole verallgemeinert worden, und andererseits dient sie zur Erklärung und Verknüpfung einer Masse von Thatsachen, welche scheinbar ohne Zusammenhang sind.

Die Glykole, bis jetzt 4 an der Zahl, stellen sich in eine Reihe, welche parallel mit den eigentlichen Alkoholen ist; sie zeigen den innigsten Zusammenhang in ihrer Zusammensetzung und der Gesammheit ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften und bilden so zu sagen die Brücke zwischen den Alkoholen und dem Glycerin, ebenso wie ihre Verbindungen den Uebergang zwischen den Aethern und fetten Körpern anzeigen.

Die Glykolsäure, Milchsäure, Oxalsäure können durch Synthese gebildet werden und deriviren vom Glykol wie die Essigsäure vom Alkohol und im Allgemeinen schliessen sich die zweibasischen Säuren den zweibasischen oder zweiatomischen Alkoholen an.

Die Aldehyde entstehen aus den Glykolen durch einfache Deshydratation, und an diese Reihe der längst bekannten Aldehyde schliesst sich nun eine neue Reihe von Körpern an, die isomer mit diesen Aldehyden, und welche die wahren Aether der Glykole sind.

Die holländische Flüssigkeit und ihre zahlreichen Analoga schliessen sich an die Glykole an, deren Chlorwasserstoffäther sie repräsentiren.

Diese allgemeinen Schlüsse, welche sich aus meinen Versuchen ergeben, sind nicht ohne Einfluss auf die jetzt geltenden Theorien.

Meine Versuche haben gezeigt, dass das Aethylen oder das ölbildende Gas ein zweiatomisches Radical ist; in der That, wenn man das Aethylenchlorür mit Silbersalzen zersetzt, so bleibt das Radical unangegriffen und werden 2 Aeq. Silber substituirt. Das theoretische Interesse dieser Arbeit liegt in dem Beweis, dass eine mit 2 Aeq. Chlor oder Brom verbundene Gruppe fähig ist, an Stelle derselben 2 Aeq. Silber aufzunehmen. Diese neue und wichtige Thatsache suchte ich zu verallgemeinern, indem ich mit anderen dem Bromäthylen analogen Bromüren Versuche machte und gleichzeitig zeigte, dass ein mit 3 Aeq. Brom verbundenes Radical statt derselben 3 Aeq. Silber aufnehmen könne. Die Versuche über Umbildung des Allyljodürs in Glycerin lieferten hiervon den Beweis. Das Merkwürdige dieser Versuche ist nicht die Entdeckung des Glykols oder die überwundene Schwierigkeit der künstlichen Bildung des Glycerins, sondern die Art der Bildung des Glykols; es sind vorausgesehene Reactionen, welche mir gestattet haben, die Synthese dieses Körpers zu realisiren und die Umbildungen, welche mit der Allyljodürgruppe vorgenommen wurden, um das Glycerin zu regeneriren. Alle diese in derselben Absicht unternommenen Versuche haben gezeigt, dass eine Gruppe organi-

scher Körper verbunden mit 2 At. Chlor oder Brom äquivalent mit 2 At. Wasserstoff ist und eine mit 3 At. Chlor oder Brom äquivalent mit 3 At. Wasserstoff.

XI.

Ueber die Synthese des Glykols aus Aethylenoxyd und Wasser.

Von

Ad. Würtz.

(*Compt. rend. t. XLIX, p. 813.*)

Das Aethylenoxyd verbindet sich direct mit Wasser und bildet Glykol. Man führt diese Synthese aus, indem man Aethylenoxyd mit Wasser in einem langhalsigen und sehr festen Kolben, der zugeschmolzen ist, während einiger Tage erhitzt. Das Product der Reaction hat zuckerigen Geschmack. Es ist leicht, das Glykol durch fractionirte Destillation zu trennen. Wenn das Glykol übergegangen ist, steigt das Thermometer bis gegen 300°. Das gegen 250° Destillirende ist nichts anderes als die von Lourenço entdeckte und von ihm intermediärer Aether des Glykols genannte Verbindung (s. dies. Journ. LXXIX, 212). Bei der hier beschriebenen Reaction entsteht das Glykol und der Körper von Lourenço durch einfache Addition von Wasser zu den Elementen von 1 oder 2 Aeq. Aethylenoxyd.

$$\underset{\text{Aethylenoxyd.}}{C_2H_4O} + H_2O = \underset{\text{Glykol.}}{C_2H_6O_2}.$$

$$2(C_2H_4O) + H_2O = \underset{\text{Körper von Lourenço.}}{C_4H_{10}O_3}.$$

Das Aethylenoxyd zeichnet sich durch Einfachheit seiner Reactionen aus, so wie durch die auffallendste Eigenschaft direct alle Arten von Verbindungen zu bilden.

Es verbindet sich mit dem Glykol unter denselben Umständen wie mit Wasser. Das wesentliche Product

dieser Reaction ist die Verbindung $C_4H_{10}O_3$; wenn diese aber abdestillirt ist, bleibt eine sehr dicke Flüssigkeit, vollkommen farblos und gegen 290° übergehend. Dieser Körper entsteht durch Verbindung von 2 At. Aethylenoxyd mit 1 At. Glykol, und seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_6H_{14}O_4$ ausgedrückt:

$$2(C_2H_4O) + C_2H_6O_2 = C_6H_{14}O_4.$$

Er bildet sich auch in kleiner Menge bei Einwirkung des Aethylenoxyds auf Wasser:

$$3(C_2H_4O) + H_2O = C_6H_{14}O_4.$$

Man sieht, es können sich 1, 2, 3 At. Aethylenoxyd mit 1 At. Wasser verbinden auf dem Wege der directen Synthese und die Verbindungen behalten doch sehr einfache Molekularconstitution. Alle diese Verbindungen spielen die Rolle von Alkoholen. Wenn man das Glykol Aethylenalkohol (*alcool éthylenique*) nennt, so kann man die beiden anderen Körper Diäthylenalkohol und Triäthylenalkohol nennen. Die folgenden Formeln zeigen die sehr einfachen Beziehungen, welche zwischen diesen Verbindungen stattfinden:

$$C_2H_6O_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_4)''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Glykol. Aethylenalkohol. Derivat vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$.

$$C_4H_{10}O_3 = \left.\begin{matrix}(C_2H_4)''\\ (C_2H_4)''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_3.$$

Körper von Lourenço. Diäthylenalkohol. Derivat vom dreiatomischen Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_3$.

$$C_6H_{14}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_2H_4)''\\ (C_2H_4)''\\ (C_2H_4)''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Neuer Körper. Triäthylenalkohol. Derivat vom vieratomischen Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

XII.
Ueber das Amylenoxyd.

Von

A. Bauer.

(Compt. rend. t. L, p. 500.)

Das Amylenoxyd kann auf ähnliche Weise erhalten erden wie Würtz das Aethylenoxyd dargestellt hat, es igt Aehnlichkeit mit letzterem, hat aber ausserdem emlich auffallende Eigenschaften.

Ich habe damit begonnen nach Würtz's Methode das mylglykol darzustellen und bemerkte, dass man dabei ls Nebenproducte Amylenbromür, $C_{10}H_9Br$, und einen ndern Körper erhält, welcher bei 120° siedet, dessen Zuımensetzung ich aber nicht mit Genauigkeit bestimmen onnte, weil er nur in sehr geringen Mengen entstanden ar; übrigens habe ich festgestellt, dass dieser Körper n Acetat ist, und die Analyse gab Zahlen, welche zu ır Formel führen:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{10} \\ C_4H_2O_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

ie Existenz dieses Körpers erklärt sich leicht durch die inwirkung des essigsauren Silberoxyds auf das Amylenomür.

Ich versuchte das essigsaure Amylglykol darzustellen urch Einwirkung des Amylenbromürs auf in Alkohol gestes essigsaures Kali; es findet dabei allerdings Reaction tatt, aber viel langsamer als mit dem Silbersalze.

Um das chlorwasserstoffsaure Amylglykol, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{10} \\ H \end{matrix}\right\} O_2, \atop Cl$ arzustellen, untersuchte ich die Einwirkung der Chlorasserstoffsäure auf das Amylglykol.

Die Chlorwaserstoffsäure reagirt auf das Amylglykol en so gut in Gasform als in ihrer wässrigen Lösung, wohl bei gewöhnlicher als auch bei mehr oder weniger höhter Temperatur. Bei 100° ist die Zersetzung voll-

ständig; bei gewöhnlicher Temperatur entsteht nur sehr wenig Hydrochlorat und die Reaction findet nur sehr langsam statt.

Das chlorwasserstoffsaure Amylglykol entstand, als ich die wässrige Chlorwasserstoffsäure mit verdünntem Amylglykol mischte und das Gemisch während einiger Stunden auf 80—90° erwärmte. Es ist mir jedoch nicht gelungen, den Körper zu isoliren, er ist gelöst in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure und zersetzt sich bei der Destillation. Die Versuche, ihn mittelst Aether oder kohlensaurem Kali zu trennen, gaben nur schlechte Resultate.

Um das Amylenoxyd darzustellen, mischte ich das soeben beschriebene Product mit Kalilösung. Die Wirkung ist sehr lebhaft; nachdem die freie Salzsäure durch Kalizusatz gesättigt ist, beobachtet man beim ferneren Zufügen von Kali die Bildung einer flüchtigen Flüssigkeit, welche fractionirt destillirt grösstentheils bei ungefähr 95° übergeht.

Die Analysen wurden mit Flüssigkeiten von verschiedenen Darstellungen gemacht und führten alle zu der Formel $C_{10}H_{10}O_2$, welche auch durch die Bestimmung der Dampfdichte bestätigt wurde. Diese wurde bei 167° zu 2,982 gefunden; berechnet auf 4 Vol. ist sie 2,805.

Dieser Körper ist daher Amylenoxyd und er steht in denselben Beziehungen zu dem Valerianaldehyd, mit welchem er isomer ist, wie das Aethylenoxyd zu dem Aldehyd des gewöhnlichen Alkohols. Das spec. Gew. des Amylenoxyds wurde bei 0° gefunden = 0,8244. Es brennt leicht und mit gelber Flamme, riecht angenehm ätherisch und schmeckt scharf. Es löst sich nicht in Wasser. Als ich es mehrere Stunden in einer Röhre mit Wasser erhitzte, war es nicht von Neuem in Amylglykol umgewandelt.

Das Amylenoxyd ist löslich in Aether, in Alkohol und in einem Gemisch beider, auch mit Säuren mischt es sich. Mit wasserfreier oder krystallisirter Salpetersäure erhitzt verbindet es sich mit derselben, die Reaction geht aber nur in erhöhter Temperatur vor sich und ist von einer theilweisen Zersetzung begleitet.

XIII.
Neue Derivate des Phenylamins und Aethylamins.

Die Annahme eines Diamins in dem Aethylenanilin, indem dessen Formel zu $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_2\\(C_4\,H_4)_2\end{matrix}\right\}N_2$ festgesetzt wurde (s. dies. Journ. LXXVII, 188), liess A. W. Hofmann die Existenz einer Base erwarten, in welcher statt 2 Aeq. des zweiatomigen Aethylens nur 1 Aeq. enthalten sein möchte, also ein Aethylenbiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$. In der That hat der Verf. diese Verbindung auch gefunden (Chem. Gaz. No. 408. p. 397).

Man erhält sie, wenn Aethylenbromid, $C_4H_4Br_2$, mit 4fachem Volum Anilins vermischt, die erstarrte Masse mit Wasser gewaschen und der Rückstand mit Salzsäure behandelt wird. Das in Salzsäure schwer lösliche chlorwasserstoffsaure Salz reinigt man durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Alkohol und zersetzt es in wässriger Lösung durch Kali oder Ammoniak, wodurch die freie Base als Oel nachher bald erstarrend ausgeschieden wird. Nach mehrmaligem Krystallisiren aus verdünntem Weingeist hat sie die Zusammensetzung

$$C_{28}H_{16}N_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,$$

welche durch die Analyse des Chlorids und Platindoppelsalzes, $\left(\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_{12}H_5)_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2\right)Cl_2 + 2.PtCl_2$, bestätigt wird.

Die Entstehung der Base erklärt sich einfach:

$$4.C_{12}H_7N + C_4H_4Br_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2.(C_{12}H_7, HBr).$$

Sie unterscheidet sich von der oben erwähnten Verbindung durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol und

Aether und ihren niedrigen Schmelzpunkt (59°). Behandelt man sie in alkoholischer Lösung mit Bromäthylen bei 100°, so geht sie in die erste Verbindung (Biäthylenbiphenyldiamin) über. Diese Umbildung veranschaulicht sich so:

$$2.\left(\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\right) + C_4H_4Br_2 = \left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2\\(C_{12}H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left(\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_{12}H_5)_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2\right)Br_2.$$

Es liess sich erwarten, dass in dem Aethylenbiphenyldiamin, als in einem secundären Diamin, die restirenden 2 Atome Wasserstoff durch einatomige Radicale ersetzt werden könnten. Diess geschieht leicht durch Behandlung desselben mit Jodäthyl bei 100°. Man erhält ein schön krystallisirtes Jodid, $\left(\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_{12}H_5)_2\\(C_4H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\right)J_2$, aus welchem Kali die Base $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_{12}H_5)_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2$ abscheidet. Diese ist krystallinisch, schmilzt bei 70° und liefert ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz, $C_{36}H_{26}N_2Cl_2 + 2PtCl_2$.

Lässt man auf Aethylamin das Aethylenbromid einwirken, so erhält man je nach den Mengenverhältnissen beider Substanzen und je nach der Temperatur verschiedene Producte. Stets finden sich darunter das Aethylenbiäthyldiammoniumbromid, $\left(\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_5)_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2\right)Br_2$, und das Biäthylenbiäthyldiammoniumbromid, $\left(\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2\\(C_4H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\right)Br_2$.

Das erstere von diesen beiden, so wie das correspondirende Chlorid und die Base selbst sind bemerkenswerth gut krystallisirte Körper. Das letztere lässt sich von ersterem durch seine viel grössere Löslichkeit leicht trennen und liefert ein wohl charakterisirtes Doppelsalz.

Zersetzt man das erstere Bromid trocken durch wasserfreien Baryt, so destillirt die Base als ein Oel von stark ammoniakalischem Geruch über, welches krystallinisch

brüchig erstarrt und bemerkenswerther Weise aus dem wasserfreien Oxyd des zweiatomigen Radicals besteht.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_5)_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2\Big\}O_2.$$

Die andere Base ist flüssig und siedet bei 185°. Man kann sie leicht durch Zersetzung des Bromids, aber auch durch Behandlung der eben erwähnten Base mit Bromäthylen erhalten.

Auffallend ist die Dampfdichte des Oxyds

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_5)_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2\Big\}O_2,$$

welche 2,26 beträgt. Diese Zahl stimmt nur überein mit der Voraussetzung, dass die Verbindung 8 Vol. Dampf einnimmt, oder dass die Formel halbirt werden muss, wenn man zu 4 Vol. Dampf berechnet.

XIV.

Die Phosphammoniumverbindungen.

Bei weiteren Versuchen über die früher (s. dies. Journ. LXXIX, 110) beschriebene Diphosphoniumverbindung, $C_{28}H_{24}P_2Br_2$, hat A. W. Hofmann einige neue Verbindungen entdeckt, welche Repräsentanten einer neuen an Gliedern gewiss sehr reichen Classe von Verbindungen sein werden und vom Verf. Phosphammoniumverbindungen genannt sind (Chem. Gaz. No. 407. p. 377).

Obwohl schon früher der Verf. den oben erwähnten Körper als Diphosphonverbindung aufgestellt hat, so waren ihm doch noch Zweifel darüber geblieben, ob die Formel nicht zu halbiren sei, denn die experimentellen Beweise für den zweiatomigen Charakter waren durchaus nicht schlagend genug. Warum sollte nicht das zweiatomige Salzmolekül sich in zwei einatomige, 2.$(((C_4H_5)_3(C_2H_2)P)Br)$ gespalten haben, da die Kohlenwasserstoffe C_nH_n zu mo-

lekularen Umsetzungen sehr geneigt sind. Zwar müsste dann das Radical C_2H_2 einatomig fungiren, was gegen die Erwartung ist. Aber wir kennen den Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Vertretungsfunction noch lange nicht genau genug. Beleg dafür ist z. B. das Radical Allyl, welches bald 1 bald 3 At. Wasserstoff vertritt. So mag auch das zweiatomige Aethylen sich wohl in zwei einatomige Radicale zerspalten können, wie es z. B. factisch geschieht, wenn sein Bromid in Vinylbromid und Bromwasserstoff zerfällt. Möglicherweise könnte auch eine Spaltung in eine Formyl- und Methylverbindung eintreten ($C_4H_4Br_2 = C_2HBr$ und C_2H_3Br), und dann könnte die oben erwähnte Diphosphonverbindung aus $(C_4H_5)_3(C_2H)P)Br$ bestehen, während die andere Hälfte des Spaltungsproducts, nämlich $((C_4H_5)_3(C_2H_3)P)Br$ in die Zersetzungsproducte übergegangen wäre. Experimentell lässt sich diess äusserst schwer darthun, weil die Methoden der Analyse nicht scharf genug sind, um die Differenz von 1 At. H in einer solchen Verbindung nachzuweisen.

Aber auf directem Wege gelangte der Verf. zur festen Ueberzeugung der Richtigkeit seiner Ansicht, indem dasselbe einatomige Bromid, $((C_4H_5)_3(C_4H_4Br)P)Br$, welches mit Triäthylphosphin den oben erwähnten Körper von zweifelhafter zweiatomiger Constitution lieferte, durch Ammoniak in eine neue Base von unzweifelhaft zweiatomiger sich überführen liess. Man würde die neue Verbindung *Triäthyläthylenphosphammoniumbibromid* nennen müssen.

Dieselbe entsteht unter Wärmeentwickelung, wenn alkoholische Lösungen von Triäthylbromäthylenphosphoniumbromid, $(C_4H_5)_3(C_4H_4Br)P\}Br$, und Ammoniak zusammengegossen werden und sie besteht aus

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_3\\ C_4H_4\\ H_3\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}P\\ N\end{matrix}\right\}Br_2.$$

Wegen ihrer Zerfliesslichkeit eignen sich weder dieses Salz noch das chlorwasserstoffsaure zur Analyse. Behandelt man das Bromid mit Silberoxyd, so entsteht eine stark alkalische Lösung der freien Base:

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_3 \\ C_4H_4 \\ H_3\end{matrix}\right\} \begin{matrix}P \\ N \\ H_2\end{matrix} \Bigg\} O_4,$$

und diese mit Salzsäure und Platinchlorid vermischt giebt ein hellgelbes krystallinisches Doppelsalz, welches umkrystallisirt werden kann und sich gut zur Analyse eignet. Es besteht aus $(C_4H_5)_3H_3(C_4H_4)PN\}Cl_2 + 2PtCl_2$.

Ganz analog ist die Einwirkung des Aethylamins und Trimethylamins auf die gebromte Verbindung. Man erhält zwei leicht lösliche Bromide:

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_3 \\ C_4H_4 \\ (C_4H_5)H_2\end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix}P \\ N\end{matrix}\right\} Br_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}(C_4H_5)_3 \\ C_4H_4 \\ (C_2H_3)_3\end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix}P \\ N\end{matrix}\right\} Br_2,$$

welche durch Silberoxyd in stark alkalische Oxyde und weiterhin in schön goldgelbe lange Prismen von Platinsalzen,

$$(C_4H_5)_4(C_4H_4)H_2PN\}Cl_2 + 2.PtCl_2 \text{ und}$$
$$(C_4H_5)_3(C_2H_3)_3(C_4H_4)PN\}Cl_2 + 2.PtCl_2,$$

verwandelt werden können.

Durch diese Phosphammoniumverbindungen scheint endlich die zweiatomige Natur der Diammonium- und Diphosphoniumverbindungen ausser Zweifel gesetzt.

XV.
Ueber Ninaphtylamin.

Mit diesem Namen bezeichnet Ch. Wood eine neue organische Base, welche vielleicht der Repräsentant einer besonderen, bisher nicht bekannten Klasse von Basen sein wird, in denen 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Stickoxyd ersetzt ist (Philos. Mag. (4) XVIII. No. 117. p. 68).

Bei Versuchen über die Zersetzung des Binitronaphtalins durch Schwefelwasserstoff beobachtete schon Zinin (s. dies. Journ. XXXIII, 29), dass das Seminaphtalidam in kupferrothen Nadeln sich ausscheide, aber es scheint aus

seiner weitern Beschreibung hervorzugehen, dass die rothe Farbe nur einer fremden Beimengung zukomme*). Auch Laurent hat diesen rothen Körper beobachtet und scheint ihn für Nitronaphtylamin gehalten zu haben.

Der Verf. hat diese rothe Base von Neuem untersucht und gefunden, dass sie aus $C_{20}H_8O_2N_2$ bestehe, d. h. aus Naphtylamin, in welchem 1 At. H durch $\ddot{N}$ vertreten ist $\left.\begin{matrix} C_{20}H_6(NO_2) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$. Man stellt sie auf folgende Art dar:

Binitronaphtalin, in schwachem alkoholischen Ammoniak gelöst, wird mit Schwefelwasserstoffgas im Sieden behandelt, bis der grössere Theil des Weingeists abdestillirt ist; den Rückstand säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, kocht auf und filtrirt. Das Filtrat setzt erkaltend ein gelbbraunes Sulfat ab, welches aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt und trocken mit Ammoniak zersetzt wird. Dabei scheidet sich diese Base als carminrothes Pulver aus, welches aus Wasser oder sehr verdünntem Weingeist umkrystallisirt wird. So dargestellt bildet sie eine flockige Masse kleiner Nadeln, die sehr schwer in kochendem Wasser, aber äusserst leicht in Alkohol und Aether löslich sind und bei 100° C. sich theilweis zersetzen.

Das *schwefelsaure Salz* bildet weisse Blätter,

$$(C_{20}H_8N_2O_2)_2H_2S_2O_8,$$

die in reinem Wasser sich leicht zersetzen.

Das *chlorwasserstoffsaure Salz* scheidet sich in Nadeln aus $C_{20}H_8N_2O_2HCl$ und bildet mit Platinchlorid leicht lösliche gelblichbraune Krystalle $C_{20}H_8N_2O_2HCl + PtCl_2$.

Eine Substanz von derselben Zusammensetzung, wie das Ninaphtylamin besitzt, haben Church und Perkin schon früher dargestellt (s. dies. Journ. LXVIII, 249), aber der Verf. hält sie nicht für identisch, da ihre Eigenschaften differiren und ihre Zusammensetzung noch nicht durch Analyse von Verbindungen constatirt ist.

---

*) Aus Zinin's Worten geht nur hervor, dass die Salze seiner Base farblos, dass aber Ammoniak aus denselben die Base in röthlichen nadelförmigen Krystallen ausfällt. A. a. O. p. 30. D. Red.

XVI.
Ueber die Fabrication des Blutlaugensalzes.

Das Missverhältniss der Ausbeute an Fabricationsproduct zu dem Verbrauch an Pottasche hat R. Hoffmann zu neuen Untersuchungen über die chemischen Processe, die bei der Gewinnung des Blutlaugensalzes stattfinden, veranlasst (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 81).

Seine Untersuchungen beziehen sich hauptsächlich auf die Ursachen des unerklärlich grossen Pottaschenverbrauchs und sind experimentell vergleichend mit ganz reinem kohlensauren Kali und mit Materialien der gewöhnlichen Fabrication angestellt. Rücksichtlich der Art, wie das Kaliumeisencyanür entsteht, scheint der Verf. mit Liebig gleicher Ansicht zu sein, nicht so über die Quelle der Bildung des Schwefelcyankaliums, welches Liebig und Andere auf das Kalisulfat der Pottasche zurückführen.

Die gewonnenen Anschauungen des Verf. sind folgende:

1) Reines kohlensaures Kali verändert sich beim Schmelzen im Flammofen mit eiserner Schale nicht, verflüchtigt sich auch nicht merklich, selbst bei Hitzen weit über die lebhafte Rothgluth hinaus.

2) Werden Thierstoffe in dasselbe eingetragen, so entstehen von Beginn bis zu Ende der Schmelzung Cyankalium und Schwefelcyankalium „weit über das gewöhnlich übliche Verhältniss von gleichen Theilen Pottasche und Thierstoffe hinaus, in gleicher procentischer Menge der Thierstoffe und in gleichem relativen Verhältniss.“ [Es ist nicht recht deutlich, was der Verf. mit diesen in „“ eingeschlossenen Worten sagen wollte. D. Red.]

3) Das Schwefelcyankalium bildet sich einzig und allein aus dem Schwefelgehalt der Thierstoffe; denn durch Reduction des Alkalisulfats, welches der Pottasche beigemengt ist, entsteht bei Anwesenheit von Eisen und Holzkohle sogleich Schwefeleisenkalium und kohlensaures Kali, die Entschwefelung geschieht schnell und vollständig.

Dagegen wenn thierische Kohle neben dem Eisen einwirkt, entsteht neben Schwefeleisenkalium auch Schwefelkalium und Schwefelcyankalium und von den beiden letztern wird durch Berührung mit Eisenbohr- oder Drehspähnen das Rhodankalium *keinesweges* zersetzt — eine bemerkenswerthe und bisher meistens in Abrede gestellte Thatsache. Durch Schmelzen mit grossem Ueberschuss kohlensauren Kali's dagegen zerlegt sich das Schwefelcyanid auch bei Luftabschluss vollständig in cyansaures Kali und Schwefelkalium, wenn nicht Kohle anwesend ist; in diesem Fall bleibt ein Theil desselben unverändert — eine schwer erklärliche Erscheinung.

4) Trotz der leichten Zersetzbarkeit des Cyankaliums durch den Sauerstoff und Wasserdampf der Feuerluft findet in der Praxis eine mindere Ausbeute desselben in Flammenöfen nicht statt, weil die während des Schmelzens entweichenden Gase aus den thierischen Stoffen einen hinreichenden Schutz gegen jene schädliche Einwirkung abgeben. Daher fast überall Flammenöfen beibehalten sind.

5) Ob die gewöhnlichen Schmelzen cyansaures Kali enthalten, ist zweifelhaft. Denn die Ammoniakentwickelung beim Auskochen derselben mit Wasser, kann auch durch das Cyan- und Rhodankalium veranlasst werden. Reines Cyankalium, durch Flammengase zersetzt, enthält nur kohlensaures Kali und aus den gewöhnlichen Schmelzen zieht Alkohol kein cyansaures Kali aus.

6) Die directen Beobachtungen sprechen gegen eine Verflüchtigung von kohlensaurem Kali oder andern Kalisalzen während des Schmelzens; aber der Gesammtverbrauch an Pottasche ist weit grösser, als dem Kaligehalt aller gebildeten Cyan-, Schwefel- und Kieselverbindungen entspricht, und liefert daher einen indirecten Beweis dafür. Ueberdiess gesteht der Verf. selbst zu, dass in allen Ofenzügen reichliche Absätze von Chlorkalium und schwefelsaurem Kali gefunden werden. In den kälteren Ofentheilen finden sich auch Absätze von schwefelsaurem Ammoniak und Chlorammonium.

7) Das Schwefeleisenkalium, welches neben Schwefel-

eisen (?) in dem Rückstand der Schmelzen nach Behandlung mit kaltem Wasser zurückbleibt, löst sich in kochendem Wasser mit grüner Farbe und verhält sich überhaupt wie das von H. Rose beschriebene, aus eisensaurem Kali erhaltene Product (s. dies. Journ. XXIX, 493); der Verf. giebt ihm die Formel FeS + KS, weil es durch Säuren ohne Abscheidung von Schwefel zersetzt wird. Digerirt man es kalt mit Cyankalium, so bleibt es lange Zeit unverändert, beim Kochen aber veranlasst es augenblicklich die Entstehung von Blutlaugensalz und etwas Rhodankalium, sofern nämlich die Lösung hinreichend verdünnt ist, um das Schwefeleisenkalium gelöst zu enthalten. Ist diess aber nicht der Fall und enthält namentlich die Lösung andere Salze, wie kohlensaures Kali reichlich, oder auch neutrale Kalk-, Ammoniak-, Eisen- und Kupfersalze, so wird das Schwefeleisenkalium unlöslich, oder sogar in FeS und KS zerlegt, und daraus ist es erklärlich, warum eine concentrirte Lauge von Schmelze Tagelang mit einem grossen Ueberschuss des Schwefeleisenkaliums erwärmt werden kann und doch noch ein reicher Antheil Cyankalium nicht in Blutlaugensalz verwandelt wird, sondern verloren geht.

8) Von dem Kieselerdegehalt, welchen sowohl die Pottasche als die Thierstoffe enthalten, geht der grössere Theil in eine im kalten Wasser und für den Fabricationsbetrieb unlösliche Verbindung mit Kali, Erden und Eisen über, welche beim Auslaugen hinterbleibt; ein anderer Theil bleibt als Kalisilicat in der Mutterlauge und geht später in das sogenannte Blaukali über, d. h. in den Verdampfungsrückstand der letzten auskrystallisirten Blutlaugensalzlösung. In diesem Blaukali, welches immer wieder zu neuen Schmelzen angewendet wird, häufen sich natürlich auch die übrigen fremden Salze der Mutterlauge an, und es mehrt sich die Kieselsäure darin so, dass ein Theil derselben gleich bei der Auslaugung der aus ihm erhaltenen Schmelze in den unlöslichen Auslaugerückstand übergeht, nicht ohne einen Theil Kali zu binden, später geht alle Kieselerde ohne weiteres Zuthun in den Auslaugerückstand und das angehäufte Chlorkalium — an 12 p.C. betragend — kann durch Krystallisation gewonnen

werden. Durch den Gehalt an Kieselerde erklärt sich also hauptsächlich der nutzlose Verbrauch von kohlensaurem Kali, der immer grösser wird mit zunehmender Verwendung des an Kalisilicat reichen Blaukali's.

Der Verf. theilt folgende analytische Belege über seine Versuche mit.

Schmelzversuche ohne Eisenzusatz.

Es gaben 100 Th. Thierstoffe, nämlich:

	Blutlaugensalz.	Unlöslichen Rückstand.	$KCyS_2$	Kieselsäure im Rückstand.	Kieselsäure im Blaukali.	Verbrauch v. $\dot{K}\ddot{C}$ im Blutlaugensalz.	Verbrauch v. $\dot{K}\ddot{C}$ im Rückstand.	Verbrauch v. $\dot{K}\ddot{C}$ in unbekannter Quelle.
1) Horn mit Pottasche No. 1, in starker Glühhitze	20,4	12,3	2,5	1,7	1,7	13,4	0,8	7,6
2) Lumpen mit derselben Pottasche, in mässiger Hitze	12,5	13,5	1,5					
Lumpen mit Kohle bei mässiger Hitze	13,2	14,4	3,7	3,5	1,7	8,5	3,4	5,9
Lumpen mit Kohle bei starker Hitze	14,5	13,7	2,7					
3) Schlichtspähne mit derselben Pottasche bei mässiger Hitze	7,5	13,8	0,8	2,1	1,7	4,9	1,8	—
4) Schlappen mit derselben Pottasche in mässiger Hitze	8,5	—	1,12	—	—	—	—	—
5) Horn und Schlappen mit Pottasche No. 2	12,5	25,3	—	4,0	2,2	8,1	1,3	10,1
6) Horn, Lumpen und Blaukali No. 2	13,5	24,3	—	7,0	0,6	8,8	4,9	10,8
7) Lumpen mit Blaukali No. 4, vorher entkieselt und 7 p.C. Eisen	12,3	28,6	—	—	—	8,0	0,89	10,6
8) Horn mit Blaukali No. 7	16,1	28,7	1,25	8,1	4,7	10,5	7,3	18,7
9) Lumpen mit Blaukali No. 6	10,3	24,5	2,1	6,1	0,9	6,6	8,0	14,5
10) Schlappen mit Blaukali No. 8	7,7	—	0,6	—	—	—	—	—

Die zu den Schmelzversuchen angewandten Pottaschen-
rten hatten folgende Zusammensetzung:

	No. 1.	No. 2.
$\dot{K}\ddot{C}$	100,67	97,0
$\dot{K}\ddot{S}$	0,62	—
KCl	—	2,17
	101,29	99,17
Differenz für einen Natrongehalt	−1,29	+0,83
	100,00	100

Die in den Schmelzversuchen angeführten Proben
laukali besassen folgende Zusammensetzung:

	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.	No. 5.	No. 6.	No. 7.	No. 8.
$\ddot{C}$	84,0	82,4	75,15	78,84	78,90	44,10	71,10	74,7
$\ddot{S}i$	9,07	7,66	8,79	3,82	4,82	20,37	9,48	4,25
$\dot{S}$	6,21	3,85	8,30	—	10,06	8,76	1,40	—
Cl	—	7,16	10,13	—	—	—	13,05	—
$\ddot{S}$	—	—	—	—	—	—	—	—
ifferenz ein. Narongeh. und nicht estimmte Substanzen	+0,72	−1,07	−2,37	+17,34	+6,22	+26,77	+5,07	+21,05
	100	100	100	100	100	100	100	100

No. 1 ist das Blaukali, welches aus den Schmelzver-
uchen 1—4 resultirte.

No. 2 ist das Blaukali aus dem Schmelzversuch 5 und
urde zu Schmelzversuch 6 verbraucht.

No. 3 ist Blaukali, vom Schmelzversuch 6 zurück er-
alten.

No. 4 ist Blaukali No. 3 nach der Entkieselung, zu
chmelzversuch 7 angewendet.

No. 5 Blaukali vom Schmelzversuch 7 zurück erhalten
nd abermals entkieselt.

No. 6 Blaukali aus dem gewöhnlichen Fabrikbetrieb,
u Schmelzversuch 9 dienend.

No. 7 Blaukali aus dem gewöhnlichen Fabrikbetrieb,
u Schmelzversuch 8 dienend.

No. 8 Blaukali aus dem gewöhnlichen Fabrikbetrieb,
zu Schmelzversuch 10 dienend.

Analyse der Auslaugerückstände (Schwärzen).

Sämmtlich von Schmelzversuchen mit reiner Pottasche:

1 Schwärze von Horn, heiss gewaschen.
2a " " Lumpen, } kalt gewasc[h]
b " " " }
3 " " Schlichtspähnen, heiss [ge]waschen.
4a " " Horn und Schlappen, [...] gewaschen.
b " " Horn und Schlappen, [...] gewaschen.
5a " " Horn und Lumpen, hei[ss ge]waschen.
b " " Horn und Lumpen, ka[lt] gewaschen.
6a " " Lumpen und Blaukali [...] vorigem, heiss gewa[schen]
b " " Lumpen und Blaukali [...] vorigem, kalt gewa[schen]

7 Schwärze von Horn und Blaukali, mit heissem W[asser] gewaschen.
8 " aus dem Fabrikbetrieb bei Schme[lzver]such 9 (mit Pottasche, Bl[aukali], Hammerschlag, Lumpen und [...] kalt gewaschen.
9a " aus dem Fabrikbetrieb nach Einfü[hrung] der Entkieselung, kalt gewasch[en]
b " aus dem Fabrikbetrieb nach Einfü[hrung] der Entkieselung, heiss gewasc[hen]

	Kohle.	$\dddot{S}i$	Alkalien als $\dot{K}\ddot{C}$ berechn.
No. 1	24,09	14,33	6,25
" 2a	32,94	24,26	16,1 $\dot{K}\ddot{C}$ 6,9 $\dot{Na}\ddot{C}$
b	24,74	22,33	17,04
" 3	39,32	14,96	12,75
" 4a	—	15,78	5,10
b	—	13,80	8,25
" 5a	—	29,84	20,07
b	—	(29,84)	29,94
" 6a	—	—	3,18
b	—	—	6,30
" 7	11,55	28,28	25,40
" 8	—	20,80	25,34
" 9a	—	—	12,10
b	—	—	3,60

XVII.
Ueber das Vorkommen des Fraxin in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum.*

Von

Prof. Dr. Fr. Rochleder.

(Aus d. Sitzungsber. d. mathem.-naturw. Classe d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XL, p. 37.)

Obwohl ich entschlossen war, von den Resultaten meiner Untersuchung der Rosskastanie erst dann etwas zu publiciren, wenn diese Arbeit vollendet sein wird, so zwingt mich doch der Inhalt eines Schreibens vom Fürsten zu Salm-Horstmar zur Publication der vorliegenden Notiz.

Aus diesem Schreiben ersehe ich, dass Prof. Stokes zu Cambridge sich überzeugt hat, dass das Paviin, welches er in der jungen Rinde von *Aesculus Pavia* gefunden hatte, identisch ist mit dem Fraxin, welches Fürst zu Salm-Horstmar in der Rinde von *Fraxinus excelsior* entdeckt hat. Prof. Stokes hat nun mitgetheilt, dass er Fraxin oder Paviin auch in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* in geringer Menge aufgefunden habe, was mich zu der Veröffentlichung dieser Notiz bestimmt.

Ich habe vor einiger Zeit Analysen des Fraxetins, welches neben Zucker aus dem Fraxin durch die Einwirkung von Säuren in der Wärme entsteht, so wie eine Analyse des Fraxin oder Paviin mit Material angestellt, welches mir der Entdecker dieses Körpers zugesendet hat, und die Resultate meiner Analysen sind von demselben in Poggendorff's Annalen veröffentlicht worden (s. dies. Journ. LXXVIII, 365).

Ich will hier die Methode kurz beschreiben, welche zur Isolirung dieses Bestandtheiles führte, die diesen Körper in ziemlich reinem Zustande liefert.

Vor zwei Jahren wurden etwa 50 Pfund von Kastanienrinde mit Weingeist von 35° B. ausgekocht, das filtrirte, weingeistige Decoct mit weingeistiger Bleizuckerlösung gefällt und der Niederschlag auf Filtern gesammelt, mit

Weingeist vollkommen ausgewaschen. Es war meine Absicht, die Gerbsäure der Rinde rein darzustellen und Aesculin dabei als Nebenproduct zu erhalten. Als der Niederschlag in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt wurde, zeigte die Gerbsäurelösung, die vom Schwefelblei abfiltrirt worden war, eine deutliche Fluorescenz, von der die Ursache nicht ein Gehalt von Aesculin sein konnte, da dieses durch den Bleizucker nicht gefällt wird und beim Zersetzen des Niederschlages durch Schwefelwasserstoff von dem Schwefelblei zurückgehalten würde. Es war nicht wahrscheinlich, dass die Gerbsäure die Ursache der Fluorescenz sein würde. Die grosse Menge der wässrigen, fluorescirenden Flussigkeit wurde über Schwefelsäure im Vacuo verdunstet, wobei sich Krystalle ausschieden, deren Menge zuletzt bedeutend zunahm. Es zeigte sich, dass sie fast der ganzen Menge nach erhalten werden konnten, wenn die Flüssigkeit im Vacuo vollständig zur Trockne gebracht, der Rückstand gepulvert und mit wenig Wasser von 0° zerrieben und schnell die Lösung der Gerbsäure von den Krystallen abfiltrirt wurde. Die Lösung der Gerbsäure fluorescirte nun nicht mehr, wohl aber die Lösung der Krystalle. Diese mit wenig Wasser von 0° gewaschen, waren weiss und wurden im Vacuo bei einer nicht ganz bis 100° C. reichenden Temperatur getrocknet und von Hern Kawalier analysirt.

0,2902 Substanz gaben 0,544 Kohlensäure und 0,1389 Wasser, oder

C	51,12
H	5,32
O	43,56
	100,00

Die wässrige Lösung der Substanz mit Salzsäure versetzt und erwärmt, spaltete sich in Zucker und einen Körper, der einige Aehnlichkeit mit Aesculetin zeigte. Ich bestimmte mit Herrn Kawalier die Menge des sich erzeugenden Zuckers.

0,9199 Substanz gaben 536 C.C. Flüssigkeit, wovon 27 C.C., nach der Methode von Fehling, einen Gehalt von 0,025 Zucker auswiesen, d. h. 100 Th. lieferten 54 p.C. Zucker (= $C_{12}H_{12}O_{12}$).

Als ich die Substanz in kochendem Wasser löste, zeigte sich, dass sie nicht vollkommen rein war, denn die Lösung der Krystalle war hell bräunlichgelb gefärbt. Beim Erkalten der gesättigten Lösung schied sich der Körper in langen Nadeln aus, die theils vom Rande der Flüssigkeit ausgingen und sich in das Innere derselben erstreckten, theils büschelförmig vereinigt in der Flüssigkeit lagen. Sie haben grosse Aehnlichkeit mit Caffeïn.

Herr Kawalier analysirte diese Krystalle nach dem Pressen zwischen Löschpapier und Trocknen im luftleeren Raume bei nahe 100° C. mit folgendem Resultat:

0,3909 Substanz gaben 0,7358 Kohlensäure und 0,1768 Wasser, oder in 100 Theilen:

C	51,33
H	5,03
O	43,64
	100,00

Eine Verbrennung, die Herr Kawalier mit umkrystallisirter Substanz anstellte, gab folgende Zahlen:

0,367 Substanz gaben 0,6853 Kohlensäure und 0,1692 Wasser, oder in 100 Theilen:

C	50,92
H	5,12
O	43,96
	100,00

Ich hatte diese Analysen bereits zwei Jahre liegen, als ich das Fraxin vom Fürsten zu Salm-Horstmar erhielt, um es zu analysiren. Die in Poggendorff's Annalen mitgetheilte Analyse ergab in 100 Theilen:

C	51,356
H	4,762
O	43,882
	100,000

Ich habe mit sorgfältig gereinigtem, aus wasserfreiem Alkohol wiederholt umkrystallisirtem Fraxin aus *Fraxinus* im Sauerstoffgasstrom eine Verbrennung gemacht.

0,4351 Substanz gaben 0,8272 Kohlensäure und 0,1875 Wasser, d. i. in 100 Theilen:

C	51,851
H	4,788
O	43,361
	100,000

Die Substanz war bei einer Temperatur
110—113° C. im trocknen Luftstrom getrocknet. W
die Formel des Fraxin, die in Poggendorff's Ann
mitgetheilt wurde, die richtige gewesen, so hätte di
Spaltung des Fraxin eine Menge von 36,66 p.C. Zu
entstehen müssen. Das unreine Fraxin aber gab sc
54 p.C. Zucker. Die Formel des Fraxin oder Paviin
demnach die folgende:

I. Fraxin oder Paviin bei einer Temperatur
110° C. im Vacuo getrocknet:

		Berechnet.	Gefunden.	
C	54 = 324	51,02	50,92	51,33
H	31 = 31	4,89	5,12	5,02
O	35 = 280	44,09	43,96	43,65
	635	100,00	100,00	100,00

II. Fraxin oder Paviin bei einer Temperatur
110—113° C. getrocknet:

		Berechnet.	Gefunden.
C	54 = 324	51,76	51,85
H	30 = 30	4,79	4,79
O	34 = 272	43,45	43,36
	626	100,00	100,00

III. Fraxetin:

		Berechnet.	Gefunden.
C	30 = 180	56,25	56,175
H	12 = 12	3,75	3,625
O	16 = 128	40,00	40,200
	320	100,00	100,000

$$\underset{\text{Fraxin.}}{C_{54}H_{30}O_{34}} + 6HO = \underset{\text{Fraxetin.}}{C_{30}H_{12}O_{16}} + 2(C_{12}H_{12}O_{12}).$$

Das Fraxin ist also ganz analog dem Aesculin
sammengesetzt, das in $\underset{\text{Aesculetin.}}{C_{36}H_{12}O_{16}} + 2(C_{12}H_{12}O_{12})$ zerfäll

Prof. Hlasiwetz hat das Quercitrin untersucht,
ches ich neben einer anderen an Zucker reicheren
bindung (dem Queräscitrin) in den Blättern der R
kastanie, so wie auch in den Früchten (Kotyledonen)
funden habe. Das Quercetin spaltet er in Phlorogl
und Quercetinsäure, welche der Formel $C_{34}H_{12}O_{16}$
sprechend zusammengesetzt ist. Das Quercitrin se
zerfällt in $C_{34}H_{12}O_{16} + C_{12}H_{6}O_{6} + C_{12}H_{12}O_{12}$. In den Kap

ler Früchte zur Zeit der Reife habe ich, wiewohl nicht edes Jahr, eine krystallisirte Säure aufgefunden, die ch Capsuläscinsäure nenne. Ihre Zusammensetzung ist $C_{26}H_{12}O_{16}$, sie ist isomer mit der dreifach-acetylirten Gallussäure, die Prof. Hlasiwetz darstellte, weil es möglich schien, die Capsuläscinsäure auf diese Weise künstlich zu bilden. In der That reagiren beide Säuren gleich gegen Eisenoxydsalzlösungen, färben sich beide gleich roth durch Aetzkalilösung u. s. w. Aber während die Capsuläscinsäure unzersetzt sublimirt, giebt die acetylirte Gallussäure eine Menge Essigsäure, die aus der Capsuläscinsäure nicht erhalten werden kann.

Alle diese Materien, auf die ich hier nicht näher eingehe, unterscheiden sich durch ihren Kohlenstoffgehalt, bei gleichem Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt.

$C_{36}H_{12}O_{16}$ = Aesculetin.
$C_{34}H_{12}O_{16}$ = Quercetinsäure.
$C_{30}H_{12}O_{16}$ = Fraxetin.
$C_{26}H_{12}O_{16}$ = Capsuläscinsäure.

Die weiteren Details der Untersuchung dieser Körper verschiebe ich bis zur Zeit, wo die Untersuchung der Rosskastanie beendet sein wird.

XVIII.
Ueber die Einwirkung des Lichtes auf vegetabilische und animalische Stärke, Dextrin, Rohrzucker und Oxalsäure.

Von

Nièpce de Saint-Victor und **L. Corvisart.**

(Compt. rend. t. XLIX, p. 368.)

1) Gewisse stärkemehlartige Substanzen und einige ihrer Derivate erleiden im Sonnenlicht, vermöge einer ihm eigenen Wirkung eine Veränderung und Umwandlung.

2) Die reine und lösliche Stärke wird durch alleinige aber verlängerte Einwirkung des Lichts in Dextrin und besonders in Zucker umgewandelt; gleich zu Anfang aber wird das Stärkemehl wesentlich in seiner Natur durch das Licht verändert, es wandelt sich in einen dem Inulin ähnlichen Körper um, der wie dieses in der Kälte ganz unempfindlich gegen Jod ist, nicht aber die Salze des Kupfers und Silbers bei Gegenwart von Ammoniak reducirt. Er dreht die Polarisationsebene nicht.

In einer Stärkelösung (mit $\frac{1}{1000}$ Stärke) kann diese Umwandlung bei einer schönen Bestrahlung im Juli oder August in 6 Stunden hervorgebracht werden; öfters ist aber eine 12—18stündige Bestrahlung zur vollständigen Umwandlung nöthig. In derselben Zeit und bei gleicher Temperatur verändert sich die gleiche Stärkelösung in der Dunkelheit nicht, so dass ein paar Tropfen davon der oben erwähnten veränderten Lösung zugesetzt mit Jod sofort dunkelblaue Färbung hervorbringen.

3) Diese umwandelnde Einwirkung wird erschwert durch Zusatz von milchsaurem oder citronensaurem Eisen (1 p.C. zur Lösung) und gänzlich aufgehoben durch Quecksilberchlorid.

Weinsaures Eisenoxyd-Kali ($\frac{1}{100}$) vermehrt aber die Einwirkung des Lichts um wenigstens $\frac{1}{3}$ sowohl in der Dunkelheit als im Lichte.

Salpetersaures Uranoxyd ($\frac{1}{100}$) begünstigt die Einwirkung des Sonnenlichts sehr stark, die Wirkung wird dadurch 5, 6 und 7 Mal intensiver, sie findet rascher statt und die Menge der umgewandelten Stärke ist grösser; es treten die 3 oben beschriebenen Arten der Umbildung der Stärke ein. Anfangs färbt das Jod die Stärke nicht mehr in der Kälte, die Polarisationsebene wird von der Flüssigkeit aber nicht gedreht, dann erscheint Zucker und ein wenig Dextrin.

Dieselben Stärkelösungen bleiben unter den gleichen Umständen in der Dunkelheit unverändert.

4) Die Säuren der obigen Salze in schwacher Lösung ($\frac{1}{100}$) also Salpetersäure, Weinsäure verhindern die Ein-

wirkung des Lichts, es verhält sich dann Alles wie in der Dunkelheit.

Die Oxalsäure beschleunigt die Veränderung der Stärke und macht sie intensiver, wie das Verhalten gegen Jod zeigt, im Dunkeln ist ihre Wirkung gleich Null.

5) Die löslichen stickstoffhaltigen Substanzen, Albumin, Pepsin, selbst Pankreas, zeigen im Lichte keine grössere Veränderlichkeit als im Dunkeln.

6) Wie dem auch sei, die alleinige Ursache der beschriebenen Veränderungen ist das Licht.

7) Dextrin und Rohrzucker verhalten sich gegen Licht sehr verschieden von der Stärke. Die Wirkung des Lichts auf dieselben wird nicht begünstigt durch Substanzen, welche selbst im Dunkeln oder mit Hülfe von Wärme fähig sind sie umzubilden.

8) Oxalsäure, der eine geringe Menge salpetersaures Uranoxyd zugesetzt ist, bleibt im Dunkeln unverändert, selbst beim Kochen oder einer Wärme von 50° während 10 Stunden. Wird das Gemenge aber vom Lichte, selbst von dem einer Wolke getroffen, so beginnt die Zersetzung. Im directen Sonnenlicht wird die Entwickelung von Kohlenoxydgas sehr rasch und schon in einer Stunde hat sich eine beträchtliche Menge entwickelt.

9) Der thierische Zucker, von welchem man seit der Entdeckung Cl. Bernard's mit Recht annimmt, dass er eine eben so wichtige Rolle im Thierkörper spiele als der Zucker in den Pflanzen, stammt von einer thierischen Stärke ab.

10) Die directen Versuche mit der thierischen Stärke (Glykogensubstanz) zeigten, dass sie sich im Lichte viel rascher und reichlicher in Zucker umbildet als im Dunkeln; das salpetersaure Uranoxyd verhindert aber den Einfluss des Lichtes auf die thierische Stärke.

11) Die thierische Stärke bleibt in der Leber der Frösche während des Winters ohne sich in Zucker umzuwandeln. Den höchsten Zuckergehalt in der Leber dieser Thiere findet man Ende Juni, Juli, August, wie Versuche des Hrn. Schiff gezeigt haben. Die Glykogensubstanz kann in der Leber eben so unverändert bleiben, wie die

vegetabilische Stärke in den Wurzeln und Körnern, wenn die Frösche dem Lichte ganz entzogen sind; es bildet sich alsdann kein Zucker. Man könnte hiernach das Verschwinden der so reichlich vorhandenen Glykogensubstanz in der Eihaut des Fötus bald nach der Geburt aus dem raschen Uebergang von der Dunkelheit in das Licht erklären.

12) Man muss jedoch daran erinnern, dass, weil es entweder nur eines sehr schwachen Lichts bedarf oder die Wirkung desselben durch gewisse Salze oder Fermente verstärkt wird, bei Thieren und Menschen niemals eine winterliche Unterbrechung in den Bildungsprocessen des Amylons und Zuckers stattfindet.

13) Die beschriebenen Wirkungen des Lichts finden im Allgemeinen langsam statt.

Man weiss übrigens, wie diese tägliche schwache Wirkung des Lichtes mit der Zeit beiträgt zur Bildung des Getreides, zum Reifen der Früchte etc., und wie sie in Summa ganz bedeutend ist.

Da gewisse Substanzen, ohne dass das einwirkende Licht verstärkt wurde, seine Wirkung 2, 3 und 6 Mal grösser machen können, wie z. B. bei der Bildung von animalischem oder vegetabilischem Zucker und anderen Substanzen, ohne Verringerung der Intensität des Lichtes, seine Wirkung ganz aufheben oder abschwächen, wie bei der Stärke unter dem Einflusse des Sonnenlichts, so unterliegt es keinem Zweifel, dass analytische Studien in dieser Richtung von grossem Nutzen für Pflanzenphysiologie, Agrikultur und Medicin sein müssen. Man braucht nur an den Diabetes und den Einfluss des Sonnenlichtes in den Scropheln zu erinnern.

XIX.

Ueber den geschmolzenen Zucker, sowie über ein neues Product, das Saccharid.

Von

A. Gélis.

(Compt. rend. t. XLVIII, p. 1062.)

Wenn man Zucker rasch auf 160° erhitzt, so ist es, wie Berzelius gezeigt hat, bei viel Vorsicht möglich, eine Flüssigkeit zu erhalten, welche wieder krystallisirbaren Zucker liefern kann; jedesmal hat aber ein grosser Theil eine tiefer eingehende Veränderung erlitten. Lässt man nach dem Schmelzen die Wärme noch einige Zeit einwirken, so wird die ganze Menge des Zuckers weiter verändert. Diese Veränderung geht ohne Gewichtsverlust vor sich, der veränderte Zucker besteht aus denselben Elementen in gleichen Mengen wie der krystallisirbare Zucker; es ist nur eine Molekularveränderung eingetreten und ich werde im Nachfolgenden angeben worin diese besteht.

Der geschmolzene Zucker hat das Ansehen des Fruchtzuckers; er ist jedoch keine Glykose. Die Glykosen haben die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$, und es ist unmöglich, die Bildung eines Körpers von dieser Zusammensetzung von dem krystallisirbaren Zucker, $C_{12}H_{11}O_{11}$, abzuleiten unter Umständen, wo Wasser nicht zutreten kann, ohne anzunehmen, dass das erforderliche Wasser vom Zucker selbst herrühre, und gleichzeitig dann ein wasserärmerer Körper entstehe.

Es ist mir gelungen nachzuweisen:

1) Dass Zucker durch einfaches Schmelzen zur Hälfte die Eigenschaft zu gähren verliert.

2) Dass ein gegebenes Gewicht geschmolzenen Zuckers nur halb so viel Kupfer-Kalilösung reducirt als ein gleiches Gewicht von Glykose oder intervertirtem Zucker.

3) Dass die verdünnten Säuren den geschmolzenen Zucker so verändern, dass er sich nun gegen Ferment oder reducirende Mittel wie gewöhnliche Glykose verhält.

Ich habe daraus geschlossen, dass durch die Gährung aus dem geschmolzenen Zucker eine neue Substanz abgeschieden wird, welche weniger H und O als krystallisirbarer Zucker enthält, und welche ich *Saccharid* nennen will.

Die Bildung desselben ist sehr leicht zu erklären nach der Formel:

$$2(C_{12}H_{11}O_{11}) = \underset{\text{Saccharid.}}{C_{12}H_{10}O_{10}} + \underset{\text{Glykose.}}{C_{12}H_{12}O_{12}}.$$

Unter dem Einfluss der Wärme spaltet sich also der Zucker, die eine Hälfte verliert Wasser, dieses Wasser entweicht aber nicht, sondern vereinigt sich mit der anderen Hälfte und bildet daraus Glykose. Durch die Gährung wird die Glykose zerstört, während das reine Saccharid in Lösung bleibt.

Kennt man die Menge des Saccharids in einer Lösung und untersucht dieselbe mittelst des Saccharimeters, so findet man, dass das Saccharid schwach, nach Rechts, ungefähr $+15^{0}$ dreht, aber durch die Einwirkung der Säuren sehr deutlich links drehend wird. Es ist wahrscheinlich, dass es alsdann in das linke Element des intervertirten Zuckers umgewandelt ist.

Wenn man die Lösung des Saccharids über freiem Feuer oder in der Leere verdampft, erhält man einen Syrup, welcher aber selbst bei fast einjährigem Stehen an einem trocknen Orte keine Spur von Krystallisation gab.

Uebrigens enthält dieser Syrup nicht mehr die unveränderte Substanz, denn Wasser, besonders kochendes wandelt das Saccharid allmählich eben so um, wie dies die Säuren thun. Daraus folgt, dass das Saccharid, welches in seiner reinen Lösung rechtsdrehend ist, inactiv und selbst linksdrehend werden kann, wenn die Lösung längere Zeit gestanden hatte oder mit syrupförmigem Saccharid dargestellt worden ist.

Diese Beobachtung ist auch anwendbar auf die Lösung des geschmolzenen Zuckers und erklärt einige ältere und scheinbar widersprechende Beobachtungen.

Der geschmolzene Zucker zeigt im Saccharimeter eine Ablenkung nach Rechts, sehr nahe gleich der, welche ein Gemisch aus gleichen Theilen Glykose und Saccharid hervorbringt, sie schwankt zwischen +35 und +38°.

Das Rotationsvermögen des geschmolzenen intervertirten Zuckers gab mir gleichfalls Werthe in demselben Sinne.

Das einfache Verhältniss zwischen den beiden Substanzen im geschmolzenen Zucker brachte mich anfänglich auf die Vermuthung, dass sie vielleicht darin verbunden wären. Ich wurde darin bestärkt durch die Beobachtungen von Dubrunfaut über den Rohrzucker, besonders aber durch die schöne Arbeit von Berthelot über die Mellitose, welche er durch Gährung in zwei verschiedene Zuckerarten zerlegte. Alle Versuche, welche ich jedoch in dieser Hinsicht mit verschiedenen Lösungsmitteln machte, waren erfolglos.

Das oben erwähnte einfache Verhältniss zwischen dem Saccharid und der Glykose zeigt sich immer, wenn das Schmelzen des Zuckers gut geleitet worden ist; wenn die Operation aber lange gedauert hat, oder wenn man den Zucker absichtlich sehr lange Zeit der Temperatur von 160° ausgesetzt hat, so färbt er sich mehr und mehr, obwohl die Wage keinen Gewichtsverlust anzeigt und es beginnt in der Masse eine zweite Umänderung, welche hauptsächlich das Saccharid betrifft. Es verliert dasselbe Wasser und bildet sich in Caramelan um, welches das Product stark färbt; dieses Wasser entwickelt sich nicht, so lange es Saccharid vorfindet, mit welchem es Glykose bildet.

Der Zucker kann also verschiedene Metamorphosen erleiden, ehe er sich in die gefärbten Producte umwandelt, aus welchen das Caramel besteht.

XX.
Intermediäre Reihen der polyatomischen Verbindungen.

Von

A. Lourenço.

(Compt. rend. t. L, p. 607.)

Bei Gelegenheit der Entdeckung des Diäthylenglykols (s. dies. Journ. LXXIX, 212) habe ich die Existenz intermediärer Reihen zwischen polyatomischen Verbindungen erwähnt, Reihen, welche entstanden sind durch Condensation von 2 Mol. dieser Verbindungen unter Elimination von 1 oder 2 Aeq. Wasser. In der Absicht, die Umstände der Bildung dieser interessanten Verbindungen zu studiren, liess ich Glykol auf Bernsteinsäure in äquivalenten Mengen bei 190—200° während 10 Stunden in zugeschmolzenen Röhren wirken. Ich glaubte, dass unter diesen Umständen die Reaction nach folgender Gleichung vor sich gehen würde:

$$\underset{\text{Glykol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} = \left.\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}\right.O_3 + H_2O.$$

Das Resultat hat meine Vermuthung bestätigt. Die in kaltem Glykol unlösliche Bernsteinsäure löst sich bei 150° vollständig darin auf, und nach dem Erkalten erhält man eine klare, homogene, ölige Flüssigkeit, von der Consistenz des Glycerins, welche sauren Geschmack, stark saure Reaction besitzt und sich bei der Destillation zersetzt. Diese Flüssigkeit sich selbst während 24 Stunden überlassen verwandelt sich in eine Masse sehr kleiner Krystalle, welche über 100° schmelzen.

Die Analyse der Flüssigkeit, welche durch Erhitzen über 200° von dem kleinen Ueberschuss des angewendeten Glykols befreit war, sowie die Analyse der 2 oder 3 Mal mit kleinen Mengen Alkohols gewaschenen, gepressten und getrockneten Krystalle gaben folgende Resultate.

Die Analyse 4 ist mit Krystallen der Säure gemacht.

	1.	2	3.	4.	Mittel.	Berechnet.	
Kohlenstoff	44,07	44,18	44,45	44,08	44,20	C_8	44,44
Wasserstoff	6,62	6,42	6,39	6,24	6,41	H_{10}	6,16
Sauerstoff						O_5	49,40
							100,00

Die Zahlen entsprechen der Formel:

$$C_6H_{10}O_5 = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_4H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3.$$

Diese interessante Verbindung hat analoge Constitution wie das Diäthylenglykol und kann als diese Verbindung betrachtet werden, mit Substitution von 1 Aeq. Aethylen durch 1 Aeq. Succinyl wie folgende Formeln zeigen:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3. \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_4H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3.$$

Diäthylenglykol. Succinäthylensäure.

Ich werde diese Verbindung *Succinäthylensäure* nennen. Sie ist löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether, aber leicht löslich in einem Gemisch von Alkohol und Aether. Die Verbindungen dieser Art, Alkohole, einfache und zusammengesetzte Säuren (gebildet durch zwei diatomische verschiedene Radicale), zeigen die specielle Eigenschaft, dass, wenn einmal ihre Basicität gut bestimmt ist, sie einen sichern Beweis geben, dass die Radicale, aus welchen sie bestehen, diatomisch sind, wegen der Unmöglichkeit ihre Formeln zu spalten. Man kann sich daher mit Vortheil dieses Mittels bedienen zur Bestimmung der Basicität gewisser diatomischer Säuren, welche noch von einigen Chemikern bestritten wird.

Die Basicität der Succinäthylensäure wurde durch Analyse des Silbersalzes bestimmt. Ihre wässrige Lösung wurde mit Ammoniak neutralisirt, der Ueberschuss desselben entfernt und dann in der Wärme durch vollkommen neutrales salpetersaures Silberoxyd gefällt, der gelatinöse sehr voluminöse Niederschlag ist in Säuren, selbst in Essigsäure sehr löslich; er wurde nach dem Waschen zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure getrock-

net. Zwei verschiedene Portionen aus derselben Lösung gefällt gaben die folgenden Resultate:

	I.	II.	Berechnet. Salz mit 1 Aeq. Silber.		Salz mit 2 Aeq. Silber.	
C	20,59	21,57	C_8	26,75	C_8	19,15
H	2,42	2,58	Hg	3,72	H_8	2,12
Ag	54,48	51,79	Ag	40,15	Ag_2	57,44
O	—	—	O_5	29,38	O_4	21,29

Es folgt aus diesen Zahlen, dass sich in beiden Versuchen eine beträchtliche Menge succinäthylensaures Silberoxyd mit 1 Aeq. Silber gebildet hatte; die Zahlen nähern sich aber mehr dem Salze mit 2 Aeq. Silber. Ich werde die Analysen wiederholen.

Succinglykol. Die Succinäthylensäure giebt bei hoher Temperatur, nahe bei 300°, unter Wasserverlust beim Erkalten eine krystallinische bei ungefähr 90° schmelzende Masse. Dieselbe schmilzt in kochendem Wasser zu einem dicken Oel, das beim Erkalten wieder fest wird und bei Anwendung von reiner Säure neutral reagirt. Dieses Verhalten gestattet die freie Bernsteinsäure zu entfernen, zu dem Zwecke wird die feste Masse in Wasser geschmolzen, dieses 2 oder 3 Mal decantirt, das erkaltete Product zwischen Papier gepresst und bei 160° getrocknet. Producte von zwei Darstellungen gaben:

	I.	II.	Berechnet.	
C	49,39	49,48	C_6	50,00
H	5,68	5,92	H_8	5,56
O	—	—	O_4	44,44
				100,00

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_6H_8O_4 = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_8H_4O_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Das ist die des Succinglykols.

Es ist diess das erste Beispiel einer vollkommen bestimmten Verbindung in welcher ein zweiatomisches Radical 2 At. typischen Wasserstoffs einer gleichfalls zweiatomischen Verbindung ersetzt hat.

Dieser Aether ist vollkommen neutral, unlöslich in Wasser und Aether, löst sich reichlich in kochendem Al-

kohol und scheidet sich beim Erkalten daraus in sehr kleinen Krystallen ab, durch Destillation wird er zersetzt.

Es ist wahrscheinlich, dass andere zweibasische Säuren mit dem Glykol ähnliche Säuren und Aether wie der beschriebene bilden; ich bin damit beschäftigt diess zu untersuchen.

XXI.

Notizen.

1) *Krystallform und optisches Verhalten des Camphers.*

Von Des Cloizeaux.

(Compt. rend. t. XLVIII, p. 1064.)

Der gewöhnliche oder der Laurineen-Campher kommt in krystallinischen so verworrenen Massen vor, dass man bis jetzt keine genaue krystallographische Bestimmung damit gemacht hat und im Allgemeinen annahm, seine Form gehöre zum regulären System. Man kann jedoch Campher in vollkommen bestimmten Krystallen erhalten, indem man ihn in einem verschlossenen Gefässe sich selbst überlässt, wobei er ausserordentlich langsam sublimirt.

Es sind mir von H. Robiquet auf solche Weise (in 3 Jahren) entstandene Krystalle übergeben worden, an denen ich mit Leichtigkeit optisches und krystallographisches Verhalten prüfen konnte.

Diese Krystalle sind vollkommen klare hexagonale Tafeln, einige von 7—8 Mm. Durchmesser, bei einer Dicke, welche 2 Mm. nicht übersteigt und gewöhnlich zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$ Mm. schwankt. Ihre Form ist ein regelmässiges hexagonales Prisma $b\frac{1}{2}$, sehr kurz mit einer hexagonalen Pyramide, die durch eine breite Basis abgestumpft ist. Das Mittel vieler Messungen gab mir 118° 9′ für die Neigung der Basis zu den Flächen der Pyramide; diese Pyramide ist demnach identisch mit der gewöhnlichen Form des Jodsilbers und des Schwefelcadmiums.

Die doppelte Strahlenbrechung ist nicht sehr stark; in Tafeln von $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{3}$ Mm. Dicke zeigte ein Amici'sches Mikroskop nur den ersten Ring durchschnitten von einem schönen schwarzen Kreuz. Die Compensation durch das Glimmerblättchen zeigte, dass die Substanz *negativ* ist.

Nach dem oktaëdrischen schwefelsauren Strychnin, dessen Auflösung so starkes Rotationsvermögen besitzt, konnte man glauben, dass die Krystalle des Camphers gleichfalls Circularpolarisation zeigen würden, um so mehr als der geschmolzene Campher Rotationsvermögen besitzt; der Versuch zeigte aber, dass diess bei dem krystallisirten Campher nicht der Fall ist; denn sowohl die einzelnen Blättchen als auch daraus zusammengelegte Säulen von 4 Mm. Dicke zeigten in Verbindung mit einer Quarzplatte von doppeltem Drehungsvermögen nicht die geringste Veränderung in der normalen Färbung dieser Platte.

Der geschmolzene Campher würde bei dieser Dicke die Polarisationsebene ungefähr um 2° drehen.

Nach den Beobachtungen von Marbach sowie nach den meinigen kennt man nunmehr:

1) Inactive Lösungen, welche active Krystalle geben (chlorsaures Natron).

2) Active Lösungen, welche inactive Krystalle geben (oktaëdrisches schwefelsaures Strychnin).

3) Active Lösungen, welche inactive Krystalle geben, sei es, dass die Krystalle wirklich kein Rotationsvermögen besitzen, oder dass sie es nur in Richtungen besitzen, in welchen es nicht nachgewiesen werden kann (Campher).

---

2) *Ueber eine neue Methode zur Darstellung des Calciums.*

Von H. Caron.

(Compt. rend. t. L, p. 547.)

In meiner frühern Mittheilung (dies. Journ. LXXVIII, 318) über die Reduction der Chlorüre von Baryum, Stron-

tium, Calcium durch Natrium beschrieb ich Legirungen dieser Metalle mit Blei, Zinn, Antimon und Wismuth. Ich konnte damals das alkalische Metall aus diesen Legirungen nicht abscheiden, bei Wiederholung der Versuche ist mir diess auf folgende Weise gelungen.

Ich machte ein Gemisch von 300 Th. geschmolzenem und gepulverten Chlorcalcium mit 400 Th. destillirtem gekörnten Zink und 100 Th. Natrium (in Stücken) und erhitzte dieses im Tiegel in einem gewöhnlichen Ofen mit Esse zum Rothglühen. Die Reaction ist sehr schwach, nach einiger Zeit erscheinen von Zink herrührende Flammen. In diesem Augenblick mässigt man das Feuer und lässt die Einwirkung langsam vor sich gehen, indem man die Verflüchtigung des Zinks vermeidet, aber doch eine so hohe Temperatur als möglich giebt. Es ist diess der schwierigste Theil der Operation, die mir oft missglückte, wenn ich nicht so verfuhr.

Wenn der Tiegel ungefähr ¼ Stunde auf diese Art geglüht hat, entfernt man ihn vom Feuer. Nach dem Erkalten findet man beim Zerschlagen am Boden desselben einen gut gesammelten sehr zerbrechlichen Regulus von glänzendem Bruch öfters äusserlich mit vierseitigen Prismen bedeckt.

Diese Legirung von Zink und Calcium enthielt 10—15 p.C. Calcium; sie wird von Wasser kaum angegriffen, Schwefelsäure und Oxalsäure wirken gleichfalls nur schwach darauf ein, in Folge der Unlöslichkeit der entstehenden Salze; Salpetersäure und Salzsäure lösen die Legirung aber rasch auf.

Um das Calcium aus der Legirung abzuscheiden erhitzt man dieselbe in einem Tiegel aus Gaskohle bis zur Vertreibung des Zinks und zwar bringt man sie in grossen Stücken in den Tiegel, weil sich sonst das Calcium schwierig sammelt; die Legirung darf auch kein Natrium, was bei schlecht geleiteter Operation der Fall ist, enthalten, weil sonst der Tiegel berstet, und man nur wenig und schlecht vereinigtes Calcium erhält. Die Legirung kann

weder in Tiegeln von Kalk noch in gewöhnlichen destillirt werden, in ersteren erhält man nur Kalk, in den anderen, wenn sie nicht ganz zu Grunde gehen, geschmolzenes Silicium.

Werden diese Vorsichtsmaassregeln beobachtet, so findet sich am Boden des Kohlentiegels ein Regulus von Calcium (ich habe fast 40 Grm. auf einmal erhalten) welcher nur die im Zink enthaltenen oder die in der Tiegelmasse vorkommenden Metalle enthält.

Das auf solche Weise erhaltene Calcium (es enthält fast immer Spuren von Eisen) ist messinggelb, wenn es frisch geritzt wird; seine Dichte fand ich = 1,6—1,8; sie ist aber jedenfalls bei eisenfreiem geringer. Es ist nicht merkbar flüchtig, doch reisst das Zink bei der Destillation eine gewisse Menge mit sich fort. An feuchter Luft zerfällt es wie gewöhnlicher Kalk zu einem grauen Pulver, das durch den Eisengehalt etwas röthlich gefärbt ist. In einem gut getrockneten Gefässe erhält es sich ziemlich gut, nimmt aber augenblicklich oberflächlich eine graue Farbe an und verliert das metallische Ansehen. Es verbrennt nur schwierig vor dem Löthrohre, weil es sich sogleich mit einer Schicht von Kalk überzieht. Die Feilspähne verbrennen unter rothem Funkensprühen mit besonderer Schönheit. Es entwickelt keinen Rauch beim Verbrennen, was gleichfalls beweist, dass es bei der Verbrennungstemperatur nicht flüchtig ist.

Noch erwähne ich, dass bei Anwendung auch des reinsten käuflichen Zinks, welches immer Eisen und Blei enthält, sich diese zwei Metalle in der abdestillirten Masse ziemlich stark concentriren und gleichzeitig in diesem Falle auch das Zink zurückbleibt, welches nicht wegzutreiben ist. In einem Calciumregulus, mit käuflichem Zink dargestellt, fand ich:

Calcium	78
Blei	9
Zink	11
Eisen	2
	100

Man muss aus diesem Grunde destillirtes Zink anwenden und erhält dann ein Calcium, welches höchstens Spuren von Eisen (aus dem Tiegel) enthält.

Auf gleiche Weise gelang es mir, Legirungen von Zink mit Baryum und Strontium darzustellen, welche ich in einer späteren Mittheilung beschreiben werde.

---

3) *Ueber die Gegenwart des Fluors in den Wässern*

sowie über Mittel, dasselbe ganz sicher nachzuweisen, theilt Ch. Méne (*Compt. rend. t. L, p.* 731) das Folgende mit:

Als der Verf. sorgfältig die Zusammensetzung der Verdampfungsrückstände von fliessenden Wässern untersuchte fand derselbe, dass diese sehr oft eine beträchtliche Menge Fluor enthalten. Bekanntlich hat H. Rose gleichfalls Fluor in dem Wasser eines Brunnens in der Umgegend von Berlin gefunden und ebenso Nicklès in den Wässern von Contrexèville, Plombières, Mont Dor etc. (s. dies. Journ. LXXI, 319 und auch 383). Der Verf. will durchaus nicht das Fluor als einen normalen Bestandtheil der auf der Erdoberfläche vorkommenden Wässer ansehen, sondern erwähnt nur, dass er in sehr vielen Analysen seine Gegenwart nachweisen konnte, besonders wenn er sich der nachfolgenden Methode bedient habe.

Der Verdampfungsrückstand des Wassers wurde mit reiner und concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss in einen kleinen Glasballon gespült, der mit einer in Wasser tauchenden Röhre versehen war. Beim Erhitzen eines fluorhaltigen Rückstandes entwickelt sich alsdann Fluorsilicium, dass sich im Wasser unter Abscheidung von gelatinöser Kieselsäure zersetzt, besonders leicht und vollständig, wenn man dem Wasser etwas Ammoniak zusetzt.

Diese Reaction ist viel sicherer als die eine Glasplatte ätzen zu lassen, weil die Verdampfungsrückstände der Wässer im Allgemeinen Kieselsäure enthalten, wie diess

von mehreren Chemikern nachgewiesen worden ist; in dem Falle entsteht aber beim Erhitzen mit Schwefelsäure nicht Fluorwasserstoffsäure, sondern Kieselfluorwasserstoffsäure, welche durch das Wasser der Schwefelsäure zersetzt wird und das Glas nicht oder doch wenigstens nur sehr schwach angreift; das Fluor kann auf diese Weise also unbemerkt entweichen.

Noch sicherer ist es, diese Methode durch einen Gegenversuch zu controliren, indem man das zur Zersetzung dienende ammoniakalische Wasser filtrirt, es langsam verdampft unter Zusatz von ein wenig reiner Schwefelsäure und nun auf eine Glasplatte einwirken lässt, welche sehr bald angegriffen wird. Der Verf. hat bis jetzt nur Spuren von Fluor in Schwefelsäure entdeckt, welche aus Schwefelkies bereitet worden war, und da nicht einmal regelmässig.

Die Gegenwart des Fluors in den Wässern erklärt vollkommen, was auch schon Nicklès' (s. dies. Journ. LXXII, 462) gezeigt hat, wie das Fluor in unsern Körper gelangt; der Verf. hält es aber seiner geringen Menge wegen nur für einen zufälligen Bestandtheil des Körpers.

Er hat ferner beobachtet, dass das Fluorcalcium, welches so reichlich in der Natur vorhanden ist, nicht die directe Quelle für das Fluor in den Wässern sein kann, denn Wässer, welche während 4 Monaten in einer Flussspathgrube (für die Glasfabrik von Rive-de-Gier) gestanden hatten, gaben keine Spuren Fluor; es würde also durch Zersetzung der Glimmer etc. oder durch Reactionen auf den Flussspath das Fluor in die Wässer gelangen.

Man muss zur Untersuchung den Rückstand von 50 Liter Wasser nehmen, wenn man wahrnehmbare Mengen von Fluor finden will. Der Verf. hat auf diese Weise Fluor in dem Wasser der Rhône, Saône, Loire etc. nachgewiesen.

XXII.

Ueber das Sättigungsvermögen der Phosphorsäure in einigen Lösungen.

Von

Alexander Müller.

(Aus d. *Kgl. Vetenskaps-Akademiens i Stockholm Förhandlingen 1860.*)

Seit Liebig der englischen Landwirthschaft den Rath gegeben hat, das Knochenmehl als Düngemittel nach vorhergegangener Behandlung mit Schwefelsäure anzuwenden, hat das sogenannte Superphosphat aus Knochen, Apatit oder Koprolithen eine grosse Bedeutung gewonnen und ist eine gangbare Handelswaare geworden. Wiewohl dessen Werth hauptsächlich auf dem Gehalt an löslicher Phosphorsäure beruht, sei diese im ungebundenen Zustand, oder als saures Salz mit 1 oder 2 Atom Kalk, oder selbst als dreibasisches Salz vorhanden, was durch chemische Behandlung in einen hinreichend fein vertheilten Zustand versetzt worden ist; so war dennoch die chemische Werthsbestimmung eine der schwierigsten analytischen Aufgaben, weil man durch eine vollständige Analyse alle Säuren und Basen des Präparates, am liebsten erst im Wasserauszug und dann im ungelösten Rückstand, bestimmen und aus den Atomgewichten dann den Ueberschuss der Säuren über den der Basen ableiten musste, wobei es leicht eintrat, dass eine solche Analyse an Arbeit und Zeit mehr kostete als die Düngung mehrerer Acker Land mit dem untersuchten Superphosphat.

In der Absicht, die Analysen abzukürzen, habe ich das Sättigungsvermögen der Phosphorsäure für Kalk, Baryt und Magnesia in alkalischer Lösung unter mehrfacher Abänderung der Versuche bestimmt.

Das Verfahren war folgendes: Eine titrirte Lösung (15 C.C.) von reinem phosphorsauren Natron (181 Grm. in 1000 C.C.) wurde bei 17—18° C. in kleinen Flaschen von ungefähr 85 C.C. Inhalt, die mit gut eingeschliffenem Stöpsel

versehen waren, mit einem bestimmten Ueberschuss von Chlorcalcium, Chlorbaryum oder schwefelsaurer Magnesia, welche ebenfalls als titrirte Lösungen zugesetzt wurden, gemischt. Die Mischungen wurden durch Zusatz von Kalksacharat (zu Chlorcalcium), von Natronlauge (zu Chlorbaryum), von Salmiak und hierauf Natronlauge (zu Chlorcalcium, Chlorbaryum und schwefelsaurer Magnesia) alkalisch gemacht; auch die Lösungen dieser Reagentien waren titrirt. Salmiak mit Zusatz von titrirter Natronlauge wirkt wie eine titrirte Ammoniakflüssigkeit, hat aber den Vortheil, dass der Gehalt an Ammoniak sicherer bestimmt und beibehalten werden kann. Schliesslich betrug das Volumen der gemischten Lösungen 50—76 C.C., doch meistentheils ungefähr 65 C.C. Seitdem ich durch einige Vorversuche ermittelt hatte, dass die Mischungen einer längeren Zeit bedurften, um das gestörte chemische Gleichgewicht wieder herzustellen, liess ich die Flaschen mehrere Tage unter öfterem Umschütteln stehen, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur von 16—19°, als auch in einer Ofenröhre bis zu 100° Wärme. Hierauf wurden mittelst Saugpipette von den ammoniakfreien und klar gewordenen Lösungen, sonst mittelst des unten beschriebenen Filtrirapparates, Proben genommen. Durch titrirte Säure (Schwefel- oder Salpetersäure) wurde die Alkalescenz der Lösung bestimmt. Differenz zwischen der zugesetzten Alkalimenge und der gefundenen Alkalescenz war die durch die Ausfällung der Phosphorsäure verschwundene — eine eigenthümliche Reaction, dass eine alkalische Lösung (Natronphosphat) eine bestimmte Menge freien Alkalis neutralisirt!

Die durch Titriren bestimmten Alkalescenzen und auch die erwähnten Differenzen scheinen eine Correction für die Volumveränderung der Lösung zu erfordern, die mit der Ausfällung des Phosphates verbunden ist. Jedoch ist diese Correction ohne alle Bedeutung, weil, wie mehrere Versuche mir zeigten, das Volum der bei der Ausfällung des Phosphates überstehenden Flüssigkeit nicht wesentlich verändert wird. Jederzeit beobachtete ich, dass die gemischten Flüssigkeiten sich während der Fällung ungefähr um so viel ausdehnen, als das Volum des ausgeschiedenen Phosphates nach der Berechnung betragen würde. Auch ohnediess würden die Resultate meiner Versuche an und für sich vergleichbar sein.

Da die Details meiner Arbeit einen grösseren Raum erfordern würden, so werde ich sie auszugsweise mittheilen und hier nur die in beifolgender Tabelle aufgenommenen Zahlen vorlegen und besprechen.

1 Atom Natronphosphat, $(NaO)_2HOPO_5$, neutralisirte:

No.	in Reaction mit	bei einer Temperatur von	Atome	von zugesetzten Atomen	von unten beschriebener alkalischer Lösung.
1.	Chlorcalcium.	18°	1,19	1,3	Natron mit Chlorcalcium und Salmiak.
2.	"	18°	1,27	1,7	" " " " "
3.	"	18°	1,26	1,7	" " " " "
4.	"	bis zu 100°	1,33	1,7	" " " " "
5.	"	" 100°	1,29	1,7	" " " " "
6.	"	18°	0,80	0,84	Frisches Kalksacharat a.
7.	"	18°	0,93	1,5	" " "
8.	"	18°	1,53	1,56	Altes " "
9.	"	18°	0,74	0,7	Frisches " b.
10.	"	18°	0,97	1,0	" " "
11.	"	18°	1,36	1,41	" " "
12.	"	18°	1,17	2,52	" " "
13.	Chlorbaryum.	18°	*1,02	1,7	Natron mit Chlorbaryum und Chlorammonium.
14.	"	18°	*0,83	0,94	
15.	"	18°	*1,03	1,6	
16.	"	18°	1,02	1,7	Natron mit Chlorbaryum ohne Chlorammonium.
17.	"	18°	0,73	0,9	
18.	"	18°	0,80	1,1	
19.	Magnesiasulphat.	18°	0,93	1,4	Natron mit Magnesiasulphat und Ueberschuss von Chlorammonium.
20.	"	18°	0,99	1,7	
21.	"	18°	0,99	2,2	
22.	"	18°	1,01	2,9	
23.	"	18°	1,01	1,7	

Anm. Das Kalksacharat a enthielt nicht so viel Kalkhydrat als der Quantität des Zuckers ensprechend gelöst werden konnte; Sacharat b dagegen war mit Kalk gesättigt; das alte Sacharat enthielt keine bemerkbare Menge Kohlensäure.

* * * Die hier angewendeten Natronlaugen enthielten eine Spur Kohlensäure.

Die vorstehende Tabelle enthält die Resultate (Sättigungsvermögens von Natronphosphat für drei ungleı Basen, für Kalk, Baryt und Magnesia, unter einer grös ren oder geringeren Alkalescenz der Lösung.

Ueberall wurde eine Relation zwischen der Zusamm setzung des Niederschlags und der Alkalescenz der darüt stehenden Flüssigkeit beobachtet; die Niederschläge s weit davon entfernt, eine Constanz in ihrer Zusammsetzı zu besitzen, die man nach stöchiometrischen Regeln bere nen könnte; sondern sie sind mehr oder weniger basis ganz nach der grösseren oder geringeren Basicität Lösung; doch verhalten sich die ungleichen Erdba: ungleich.

Die gebildeten Kalkphosphate zeigten im Gegens zu den gewöhnlichen Angaben eine hervortretende T denz zur Ueberbasicität; Baryt und Magnesia sind e geneigt saure Niederschläge mit weniger als 3 Atom zu erzeugen. Diese Unterschiede sind am leichtesten verstehen, wenn man die vierte Columne, welche angiı wie viel Atome der erwähnten Erdarten in dem Nied schlage an die Stelle des basischen Wassers im Natr phosphat eingetreten sind, mit der fünften vergleic letztere giebt an, wie viel freies Alkali dem Natronph phat zugesetzt wurde, und die Differenz beider Columr drückt die Alkalescenz der Lösung nach der Fällung a

Zum Beispiel ist *bei dem Kalkphosphat*:

No.	von zugesetztem Alkali:	neutralisirt worden:	in freiem Zustand verblieben
1.	1,3 Atom	1,19	0,11
3.	1,7 „	1,26	0,44
4.	1,7 „	1,38	0,37
	bei dem Barytphosphat:		
17.	0,9 „	0,73	0,17
18.	1,1 „	0,80	0,30
16.	1,7 „	1,02	0,68
	bei dem Magnesiaphosphat:		
19.	1,4 „	0,93	0,47
20. 23.	1,7 „	1,00	0,70
22.	2,9 „	1,01	1,89

Bei Untersuchung der Einzelheiten zeigt sich in erster Instanz, namentlich bei den durch Ammoniak erhaltenen Kalkniederschlägen, dass sie eine längere Zeit bedürfen, um das nach den Umständen mögliche Maximum an Kalk aufzunehmen. Besonders deutlich ist dieses Verhalten, wenn man zu einer Mischung von Natronphosphat und Chlorcalcium (das letztere im Ueberschuss) so lange Ammoniak zusetzt bis die Lösung alkalisch wird; nach einer gewissen Zeit reagirt die Lösung dessungeachtet wieder sauer. Auf diese Art kann die alkalische Reaction mehrere Male hervorgerufen werden, ohne dass sie dauernd bleibt, bis dann eine solche Menge Ammoniak zugesetzt worden ist, die einigermaassen die für 1 Atom Natronphosphat berechnete Quantität übertrifft. Ein gleiches Phänomen wird in ganz klaren Lösungen beim alkalimetrischen Titriren beobachtet, indem die als Indicator zugesetzte Lakmustinctur mehrere Male die Farbe wechselt, ehe sie sich constant bläut oder röthet.

Beweist dieses nicht, dass chemische Processe auch unter den günstigsten Verhältnissen, immerhin einer Zeit bedürfen, um das durch die geänderte Affinität gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen?

Ferner will ich die Aufmerksamkeit auf den von mir wenigstens nicht erwarteten Einfluss lenken, den eine höhere Temperatur auf das Kalkphosphat ausübt; anstatt das Lösungsvermögen des Salmiaks für Kalkerde in dem überbasischen Niederschlag zu vermehren, hat die Wärme im Gegentheil dazu beigetragen, dass der Kalk die Fällung begünstigt.

Die Einwirkung des Kalksacharats auf zweibasisches Kalkphosphat betreffend,

$$((NaO)_2HOPO_5 + 2CaCl = (CaO)_2HOPO_5 + 2NaCl),$$

bin ich in Ungewissheit, auf welche Art die beobachteten Unregelmässigkeiten zu erklären sein dürften.

In vier Fällen, No. 9—12, ist ganz frisches Kalksacharat angewendet worden, in zweien, No. 6 und 7, ebenso frisches Kalksacharat, doch wahrscheinlich mit einem Ueberschuss an Zucker; in einem Fall, No. 8, das letztere Sacharat nach 9 Monate langer Aufbewahrung,

unter welcher Zeit die Lösung vollständig klar geblieben, aber ein wenig vergilbt war und nicht unbedeutend an Askalescenz verloren hatte.

Sieht man von No. 12 ab, wo die Löslichkeit des Kalkphosphates im Kalksacharat das Resultat zu sehr stört; so scheint es, dass das Kalksacharat mit einem Maximum an Kalkgehalt ebenso wie eine ammoniakalische Kalklösung wirkt, die mehr als drei Atome Kalk zum Phosphatniederschlag liefert; Ueberschuss von Zucker im Sacharat verursacht möglicherweise das Gegentheil. Dieser Ueberschuss ist in der älteren Sacharatlösung vielleicht zerstört worden, so dass sie mehr der andern Sacharatlösung mit einem Maximum an Kalk gleicht.

Die Veränderlichkeit der Zusammensetzung, welche die erwähnten Kalkphosphate unter gleichen Umständen zeigen, dürfte nicht des Interesses für die Physiologie entbehren. Man hat sich vielfach über die Zusammensetzung des Kalkphosphates im Knochengerüste gestritten; kann sie denn nicht auch ganz bedeutend nach der Beschaffenheit der Ernährung des Körpers variiren; so dass die Knochenerde innerhalb gewisser Grenzen ihre Aufgabe gleich gut erfüllt, wenn das eine Mal ein Ueberschuss von Kalk, das andere ein solcher von Phosphorsäure zugeführt wird? Auf gleiche Weise besitzen die Silicate, die vorzugsweise die Speisekammer der Pflanzen ausmachen, eine staunenswerthe Plasticität bezüglich der Verwandtschaft zu den Säuren und Basen, mit denen sie in Berührung kommen.

Bei der Betrachtung des Verhaltens von Barytphosphat bedauere ich, dass die zu No. 13—15 angewendete Natronlauge wahrscheinlich sich nicht ganz frei von Kohlensäure, wie sie noch eine Zeit vorher war, erhalten hat; denn obgleich die Menge der Kohlensäure einige Monate später nur unbedeutend war, also zur Zeit der Verwendung kaum schädliche Spuren enthielt, so verlieren doch die Resultate dadurch etwas an Werth. Es sind also hauptsächlich die Versuche 16—18, an welche wir uns zu halten haben Alle Barytlösungen wurden nach dem Mischen sehr schnell klar und das Phosphat wurde in

einem dichten körnigen oder mehligen Zustand abgesetzt; ganz ungleich die Kalkphosphate, die nach einer Ruhe von mehreren Tagen nur eine unbedeutende Menge klarer Lösung (bei einigen noch schwach milchig) abgesondert hatten. Die Barytlösungen waren völlig frei von Phosphorsäure.

Als Resultat hebe ich hervor, dass der Baryt auch in seinem Verhalten zu Phosphorsäure ein vermittelndes Glied zwischen den eigentlichen Alkalien und den Erdbasen bildet, dass Natron erst bei einem grösseren Ueberschuss dem Niederschlag ein drittes Atom Baryt zufügt, und dass Ammoniak ebenso zu wirken scheint. Interessant wäre es zu wissen, ob reines Barytwasser anders wirkt als Chlorbaryum mit Natron, welche Mischung man gewöhnlich als Baryt mit Chlornatrium ($BaCl + NaO = BaO + NaCl$) betrachtet, die aber wahrscheinlicher eine Mischung von Chlornatrium, Chlorbaryum, Baryt und Natron ist ($mBaCl + mNaO = xBaO + xNaCl + yBaCl + yNaO$).

Zum Schlusse wenden wir uns zum Magnesiaphosphat welches bei den angestellten Versuchen in Verbindung mit Ammoniak als Tripelphosphat auftritt. Bei einem grösseren Ueberschuss von Ammoniak in der Lösung nimmt der Niederschlag die von der Formel geforderte Zusammensetzung an (No. 20—23) ohne überbasisch zu werden. Bei einem geringeren Ueberschuss (No. 19) jedoch geht nicht die berechnete Menge Ammoniak in den Niederschlag ein. Wahrscheinlich beruht hierauf die grössere Löslichkeit des Tripelphosphats in Wasser, als in concentrirtem Ammoniak, indem es im Wasser bis zu einem gewissen Grad in das löslichere zweibasische Magnesiaphosphat ($(MgO)_2HOPO_5$) verwandelt wird.

Gleichzeitig dürfte dieses Verhalten von denen in Betracht zu ziehen sein, welche rathen, die Phosphorsäure und das Ammoniak der Kloakenwässer auf einmal durch zugesetztes Magnesiasulphat auszufällen.

Ueberblickt man alle Regelmässigkeiten, welche die erwähnten Versuche in ihren Abweichungen von den nach er Stöchiometrie erwarteten Resultaten darbieten, so

überzeugt man sich leicht, dass hier keine Rede von einer Fehlerhaftigkeit in der Beschaffenheit des Natronphosphats sein kann, weil es, wenn dessen Reinheit nicht besonders geprüft worden wäre, jeder Zeit in derselben Richtung und mit derselben Stärke wirken musste, ebensowenig kann, aus demselben Grunde, die Ursache in der noch herrschenden Ungewissheit über die Sättigungscapacität der Phosphorsäure oder in der Aequivalentzahl des Phosphors liegen, die von 31—32 angegeben wird und von mir nach Liebig und Kopp's Jahresbericht zu 31 (mit Wasserstoff als Einheit) angenommen worden ist. Gmelin's Zahl 31,4 giebt für das geglühte Natronphosphat $[(NaO)_2{}^bPO_5]$ eine Differenz von 0,0015 Atom gegen das von mir angenommene Atomgewicht.

Die Ursache muss also in etwas Anderem gesucht werden, nämlich in der Wirkung der sogenannten „chemischen Masse“, ein Begriff der zuerst von Berthollet in die Chemie eingeführt wurde, welcher später eine Zeit der Lehre von den Atomgewichten ganz und gar Platz machen musste, aber für die jetzige Zeit wieder ein Thema der lebhaften Discussion bildet. Während die Atomgewichte eine Zeit lang als eine integrirende Eigenschaft eines Stoffes, verknüpft mit dessen Molekülen, nur höchstens durch äussere Einflüsse manchmal in ihrer Reinheit berührt, angesehen wurden, scheinen sie beinahe mehr als ein Ausdruck betrachtet werden zu müssen von allen auf einen Körper einwirkenden Kräften, eine Resultante mannigfacher Bewegungen, welche nicht einfachen arithmetischen oder geometrischen Proportionen folgt, sondern wahrscheinlich einer verwickelteren Curve und nur in gewissen Distanzen, oder wenn man so sagen darf, an Knotenpunkten die scheinbar einfache Gesetzmässigkeit der gebräuchlichen Atomgewichte zur Schau trägt (allein eben so sehr deren unerklärliche Discontinuität), gleichsam wie eine Parallele an gewissen Stellen für einen Kreisbogen, an anderen für eine gerade Linie gehalten werden kann.

Wenn man alle Einflüsse, die sich bei einer chemischen Reaction geltend machen können, unter den Namen „chemische Masse“ zusammenfasst, so glaube ich, dass sie

die Regelmässigkeit in der Unregelmässigkeit meiner Resultate bedingt.

Da das Studium von dem Wirken der chemischen Masse ein besonderes Interesse in der jetzigen Zeit für die Kenntniss der in ungleichen Erdarten vor sich gehenden Absorptionserscheinungen von Pflanzennahrungsmitteln gewonnen hat, so will ich mir die Anmerkung erlauben, dass das oben stehende Beispiel über Absorptionsvermögen einfacher Niederschläge für Lösungen derselben Basis, von Kalkphosphat für Kalk u. s. w., ein dankbareres Feld für chemische Arbeiten, als das Absorptionsverhalten einer unbekannten und complicirten Erdart, darbietet.

Ich für meinen Theil habe mich schon allzulange bei dieser Seite der angestellten Experimente aufgehalten, mein Zweck war, eine analytische Methode für die Bestimmung des Löslichkeitszustandes vom „Superphosphat" zu finden.

Leider muss ich bekennen, dass mein Streben nicht den gehofften Erfolg gehabt hat. In gewisser Beziehung werden meine Beobachtungen Anweisung geben, auf welche Art das Sättigungsvermögen eines Superphosphates mit einer einzigen Art von Basis ermittelt werden kann, allein für Superphosphate mit mehreren Basen lassen sie uns in Ungewissheit oder zeigen wenigstens keinen näheren Weg als den bisher benutzten.

Lösung von Natronphosphat.

$(NaO)_2HO.PO_5 + 24$ aq.

Das Natronphosphat, welches ich zu meinen Versuchen über das Sättigungsvermögen von Phosphorsäure anwendete, zeigte sich bei der qualitativen Analyse, frei von Chlor, Schwefelsäure und Kohlensäure. Die quantitative Analyse lieferte für trockne nur höchst unbedeutend verwitterte Krystalle beim Glühen 24,8 Atome Wasser anstatt 25 Atome, so dass 179 Grm. Krystalle 181 Grm. Phosphat mit 25 Atomen Wasser entsprechen. Diese lösten sich mit 883 Grm. Wasser zu 1000 C.C. auf, die Lösung war bei ungefähr 17° vollständig gesättigt, bei 15—16° begann

schon die Krystallisation; die Löslichkeit ist also wie 1 Theil zu 5 Theilen Wasser von 17° d. i. etwas weniger, als Gmelin das Verhältniss, von 1 Theil Salz auf 4 Th. kaltes Wasser, angiebt.

Das Natronphosphat dehnte sich während des Lösens um ungefähr 2 p.C. aus.

Kalksacharatlösung.

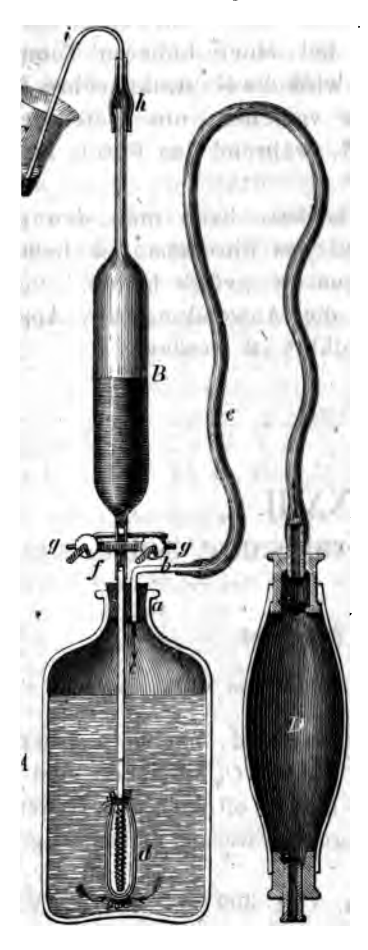
Die von mir bei oben angeführter Untersuchung benutzte Zuckerkalklösung enthielt in 100 C.C. 16 Grm. lufttrocknen Raffinadzucker und war durch kalte Digestion während ein paar Tagen mit gewaschenem Kalkhydrat gesättigt worden; der Kalkgehalt = 3,57 Grm. Mit Abrechnung von $\frac{1}{750}$ oder 0,13 p.C. der Lösung vom Gehalt des Kalkes, als die in 100 C.C. reinem Wasser lösliche Kalkmenge, berechnet sich auf 1 Atom gelösten Kalk 0,70 Atom Zucker oder 1,3 Atom Kalk für 1,0 Atom Zucker.

Die beobachtete Löslichkeit des Kalkes im Zucker stimmt mit Peligot's Angaben (Gerhardt's *Chimie organique II*, 537) überein, nach welchen 3,7 Grm. Calciumoxyd in 100 C.C. durch 16 Grm. lufttrocknen Rohrzucker gelöst werden. Gestützt hierauf, scheint die Löslichkeit des Kalkes in Rohrzuckerlösungen wohl geeignet, als Maassstab für den Zuckergehalt im Rübensaft gebraucht zu werden; doch darf man nach Grouven's Anweisung zu dieser Art der Sacharimetrie (vergl. chemischer Ackersmann 1859, p. 165) nicht vergessen, dass der Kalk, bevor er als Reagens gebraucht wird, mit Wasser zu waschen ist, um von Alkali befreit zu werden; und dass die angegebene Proportion der gelösten Kalkmenge zur Menge des gelösten Zuckers nicht mit voller Sicherheit für eine geringere Concentration gilt, wie eine solche bei Rüben mit 8 p.C. anstatt mit 13—15 p.C. Zucker eintritt.

Filtriren unter Abschluss der Luft.

In meiner Arbeit „über das Sättigungsvermögen der Phosphorsäure“ musste ich eine ammoniakalische Lösung von Kalk, Baryt u. s. w. so filtriren, dass weder Verlust von Ammoniak oder Zutritt von Kohlensäure stattfand;

esen Zweck gab ich folgendem Apparat, als dem
hsten, den Vorzug.



Flasche *A*, welche die zum Filtriren bestimmte Flüssigkeit enthält, wird mit dem Pfropf *a* versehen, in dessen eine Durchbohrung ein Winkelrohr *b* und in dessen andere das Filtrirrohr *c* eingesetzt ist. Dieses letztere trägt am unteren Ende ein Flechtwerk von Platindraht, darüber ein paar Lagen Filtrirpapier und ferner eine Schicht reiner Leinwand. Die Papier- und Leinwandumhüllung sind oben und unten mit Zwirn zusammengeschnürt. Wird nun der Kautschukbalg *D* zusammengedrückt, so wird durch das Kautschukrohr *e* und das Winkelrohr *b* ein entsprechender Druck auf die Oberfläche der Flüssigkeit
übt, und das Filtriren geht nach ●nwärts durch die
e nach der Pipette *B* zu von Statten, welche letztere
er Filtrirröhre *c* durch das Kautschukrohr *f* comuni-
Der Bunsen'sche Klemmer *gg* gestattet die Pipette,
es beliebt, von der Flasche *A* abzusperren.

Venn das Filtrat freies Ammoniak enthält, was später
itativ bestimmt werden soll, wird das obere Ende
'ipette durch eine Kautschukröhre *h* und die Glas-

röhre *i* mit dem Becherglas *C*, in dem sich die zum Sättigen des Ammoniaks geeignete Säure eingegossen findet, in Verbindung gesetzt.

Muss die Filtration bei einer höheren Temperatur vorgenommen werden, so wird die Kautschukröhre *h* überdiess mit einem Klemmer versehen, um später dem Zurücksteigen von *C* nach *B*, während das Filtrat in *B* sich abkühlt, vorzubeugen.

Wenn man es nöthig hat, kann man den ganzen Apparat vor und während des Filtrirens mit Leuchtgas, Kohlensäure, Wasserstoffgas etc. gefüllt halten.

Weitere Details für die Anwendung des Apparates brauchen wohl nicht angeführt zu werden.

XXIII.
Ueber wolframsaure Salze.

Von
C. Scheibler.

(Aus d. Monatsber. d. königl. preuss. Acad. d. Wissensch. April 1860.)

Die wolframsauren Salze sind, nachdem Berzelius der Wolframsäure die Formel WO_3 gegeben und deren Atomgewicht festgestellt hatte, oftmals der Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen. Hierher gehören u. A. die Arbeiten von:

Anthon (dies. Journ. VIII, 399; IX, 337 u. f.)

Margueritte (Journ. Pharm. (3.) VII, 222; auch dies. Journ. XXXV, 24[illegible]).

Laurent (*Ann. de Chim. et de Phys. XXI*, 54; auch dies. Journ. XLII, 116).

Lotz (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 49; auch dies. Journ. LXIII, 209),

sowie die neuerdings veröffentlichte Arbeit von

A. Riche (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3.) *L*, 5; Jahresbericht für 1857).

Vergleicht man jedoch diese nicht wenig zahlreichen Untersuchungen mit einander, so begegnet man der eigenthümlichen Thatsache, dass *nicht zwei* derselben eine gleiche Deutung zulassen, oder sich gegenseitig bestätigen, woher es denn kommt, dass jeder der genannten Experimentatoren neue Formeln für die wolframsauren Salze aufgestellt und diese zuweilen durch besondere Theorien (so z. B. Laurent) zu begründen suchte. So hat man z. B. dem von Margueritte entdeckten in schönen Oktaëdern krystallisirenden metawolframsauren Ammoniak nach und nach folgende Formeln gegen:

$(NH_3, \dot{H})\dddot{W}_3 + 5\dot{H}$ (Margueritte),

$W_3O_{10}N_{\frac{5}{3}}H_{\frac{1}{3}} + 5\dot{H}$ (Laurent), $= 5(N\dot{H}_3, H), 18\dddot{W} + 31\dot{H}$

für die gewöhnliche Schreibweise,

$(NH_3, \dot{H})\dddot{W}_4 + 7\frac{1}{2}$ aq. (Lotz) und

$(NH_3, \dot{H})\dddot{W}_6 + 13$ aq. (Riche).

In ähnlicher Weise weichen die Ansichten betreffs der Zusammensetzung der meisten übrigen wolframsauren Alkalisalze von einander ab.

Durch meine bereits im Jahre 1854 im Laboratorio des Herrn Prof. Werther in Königsberg begonnenen Arbeiten, welche ich seitdem mit geringen Unterbrechungen fortgesetzt habe, bin ich zu Resultaten gelangt, aus welchen sich unzweifelhaft die richtigen Formeln für die verschiedenen wolframsauren Salze herleiten lassen, und ist es mir gleichzeitig gelungen eine grosse Anzahl neuer, schön krystallisirender, leicht löslicher Salze der Erden und Metalloxyde darzustellen, in welchen die als Metawolframsäure bezeichnete Säure enthalten ist. Letztgenannte Säure habe ich ferner im freien Zustande, als ein in Wasser leicht lösliches Hydrat, abgeschieden.

Die von mir gesammelten und grösstentheils auf zahlreiche analytische Versuche sich stützenden Thatsachen fasse ich in ihrem wesentlichen Inhalte nachstehend zusammen und bemerke, dass die Einzelheiten meiner Versuche unter Beifügung der analytischen Belege binnen Kurzem ausführlich von mir beschrieben werden sollen.

Zufolge der bis heute gemachten Erfahrungen über die Eigenschaften der Wolframsäure, muss diese als in zwei wesentlich von einander unterschiedenen Modificationen auftretend angenommen werden, und zwar als eine in Wasser unlösliche Wolframsäure (gewöhnliche Wolframsäure) und eine in Wasser lösliche Wolframsäure (Metawolframsäure).

Hiernach hat man zwei besondere Gruppen von Salzen, nämlich:

I. Wolframsaure Salze, die unlösliche Modification enthaltend, und

II. Metawolframsaure Salze, die lösliche Modification enthaltend.

I. Wolframsaure Salze.

Salze der in Wasser unlöslichen Wolframsäure.

Die hierher gehörigen, seit längerer Zeit bekannten, wiederholt untersuchten und beschriebenen wolframsauren Salze sind zum Theil in Wasser löslich (resp. schwer löslich), zum Theil darin unlöslich. Zu den löslichen oder schwer löslichen zählen nur die mit alkalischer Basis, während die durch doppelte Zersetzung darstellbaren Salze der Erden und Metalloxyde unlösliche amorphe oder krystallinische Niederschläge bilden.

Die löslichen Alkalisalze reagiren je nach der Quantität vorhandener Basis entweder alkalisch oder neutral und werden bekanntlich auf nassem oder trocknem Wege durch Behandeln der ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit Wolframsäure, Wolframsäurehydrat oder auch direct aus gepulvertem Wolframerz dargestellt.

Es ist ein charakteristisches Merkmal für die Salze dieser Gruppe, dass sie sämmtlich durch Behandeln mit einer stärkeren mineralischen (Phosphorsäure ausgenommen) oder organischen Säure unter Abscheidung eines gelben pulverigen oder weissen käsigen Wolframsäurehydrats, je nachdem man in der Wärme oder Kälte operirt, zerlegt werden.

In Betreff der chemischen Constitution dieser Salze sind die Angaben sehr von einander abweichend. Nach Berzelius, Margueritte u. A. m. sowie nach den neuerdings von Riche gemachten Angaben würde man einfach- (alkalisch reagirende) und zweifach- (neutral reagirende) wolframsaure Salze zu unterscheiden haben, während nach Laurent innerhalb dieser Gruppe mehrere besondere Wolframsäuremodificationen, die complicirt zusammengesetzte Salze liefern, vorauszusetzen sind. Lotz betrachtet diese Salze als ähnlich zusammengesetzt mit den von Svanberg und Struve beschriebenen Molybdänsäuresalzen; von den löslichen Alkalisalzen untersuchte er jedoch nur die Ammoniakverbindung.

Was nun die Resultate meiner Untersuchungen anbetrifft, so glaube ich als unzweifelhaft behaupten zu dürfen, dass die früher als zweifach-saure Salze bezeichneten Verbindungen die allgemeine Formel

$$\dot{R}_3\dddot{W}_7 + x \text{ aq.}$$

besitzen, welche vielleicht richtiger durch

$$\dot{R}_2\dddot{W}_3 + \dot{R}\dddot{W}_4 + x \text{ aq.}$$

wiederzugeben ist.

Die von mir untersuchten Salze sind:

1) *Wolframsaures Natron*,

$\dot{N}a_3\dddot{W}_7 + 16$ aq., in der Kälte krystallisirt, oder

$\dot{N}a_3\dddot{W}_7 + 14$ aq. im Wasserbade krystallisirt.

Es bildet schöne grosse in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle, welche monoklinometrische Prismen sind. Eine Messung dieser Krystalle ist wegen starker Streifung einiger Flächen schwierig.

Das Salz verwittert an trockner Luft und verliert sein Krystallwasser zum grössten Theil bei 100° C. und völlig bis gegen 300° C., wobei es aber immer noch in Wasser löslich bleibt. Glüht man es aber, so schmilzt es und zerlegt sich in zwei neue durch Wasser trennbare Salze, nämlich in lösliches alkalisch reagirendes Salz ($\dot{N}a_2\dddot{W}_3$) und in ein unlösliches blättrig oder schuppig krystallisirendes wasserfreies Salz ($\dot{N}a\dddot{W}_4$).

2) *Wolframsaures Kali.* $\dot{K}_3 \dddot{W}_7 + 6$ aq. Krystallisirt in kleinen schwer löslichen schuppigen Krystallen, die sich ähnlich wie das vorige Salz verhalten.

3) *Wolframsaures Ammoniak.* Für dieses Salz fand ich die Formeln:

$(NH_3\dot{H})_3 \dddot{W}_7 + 6$ aq. in der Kälte, und

$(NH_3\dot{H})_3 \dddot{W}_7 + 3$ aq. in der Wärme krystallisirt,

wie sie bereits in der von Lotz citirten Arbeit gegeben sind.

4) *Wolframsaures Lithion,* $\dot{L}i_3 \dddot{W}_7 + (16$ aq.?), krystallisirt in leicht löslichen, schönen, sehr grossen monoklinometrischen Prismen.

II. Metawolframsaure Salze.

Salze mit löslicher Wolframsäure.

Zu dieser Gruppe gehört zur Zeit nur das von Margueritte entdeckte in schönen Oktaëdern krystallisirende Ammoniaksalz; die übrigen Salze sind noch nicht dargestellt worden.

Die Lösungen dieser Salze werden *nicht* von Säuren unter Ausscheidung gelben oder weissen Wolframsäurehydrats zerlegt, auch werden die Lösungen der Erd- und Metallsalze nicht dadurch gefällt, ausgenommen die Blei- und Quecksilberoxydverbindungen.

Die metawolframsauren Salze entstehen aus den löslichen wolframsauren Salzen, wenn man deren Lösungen tropfenweise so lange mit einer starken Säure versetzt, als sich die ausscheidende Wolframsäure wieder löst, oder besser noch, durch längeres Kochen der Lösungen wolframsaurer Alkalisalze mit einem Ueberschusse von Wolframsäurehydrat. Das hierzu erforderliche Hydrat der Wolframsäure erhält man am besten, wenn man eine Lösung von Chlorcalcium mit der Lösung des unter 1) beschriebenen Natronsalzes fällt, den wolframsauren Kalk auswäscht, noch feucht durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure zerlegt und schliesslich so lange mit Wasser auswäscht, bis die Wolframsäure anfängt milchig durchs Filter zu gehen.

Die Salze der Metawolframsäure sind sehr löslich und krystallisiren mit Wasser verbunden erst bei starker Concentration ihrer Lösung. Sie verwittern an der Luft und verlieren noch unter 100° C. den grössten Theil ihres Wassers. Die Alkalisalze krystallisiren in schönen Oktaëdern, schmelzen nicht in starker Glühhitze, sondern sintern nur, zum Theil schmelzend, zusammen unter Blaufärbung und Ausscheidung krystallisirten Wolframoxyds. Ihre Reaction auf Pflanzenfarben ist sauer.

5) *Metawolframsaures Ammoniak.* Man erhält das Salz nach den vorhin angedeuteten Methoden, dann aber auch noch, wenn man die (unter 3) angeführten Ammoniakverbindungen lange Zeit mit Wasser kochen lässt, oder besser und schneller, wie ich gefunden habe, wenn man diese trocknen Salze in einem Oelbade so lange einer Temperatur von 250 bis 300° aussetzt, als sich noch Ammoniakdämpfe entfernen und dann aus Wasser krystallisiren lässt.

Schöne starkglänzende Oktaëder, leicht löslich in Wasser, darunter schmelzend wie Phosphor; die Auflösung ist stark lichtbrechend.

Die Zusammensetzung dieses Salzes muss auf Grund vieler von mir angestellter Analysen durch die Formel:

$$(NH_3, \dot{H})\dddot{W}_4 + 9 \text{ aq.}$$

wiedergegeben werden, die sich also von der oben nach Lotz gegebenen nur durch den verschiedenen Gehalt an Krystallwasser unterscheidet.

6) *Metawolframsaures Natron*, $\dot{N}a\dddot{W}_4 + 9$ aq., und

7) *Metawolframsaures Kali*, $\dot{K}\dddot{W}_4 + 9$ aq., krystallisiren ebenfalls beide in schönen Oktaëdern und verhalten sich dem metawolframsauren Ammoniak zum Verwechseln ähnlich. Bei der Darstellung des Kalisalzes erhält man nebenbei noch ein anderes in feinen langen Nadeln krystallisirendes Kalisalz.

Vermischt man die warme concentrirte Lösung des metawolframsauren Ammoniak- oder Natronsalzes mit der äquivalenten Menge gelösten Chlorbaryums, so entsteht kein Niederschlag, beim Erkalten aber krystallisirt

8) *Metawolframsaure Baryterde*, $\dot{B}a\dddot{W}_4 + 9$ aq., nach der Zersetzungsgleichung

$$\dot{N}a\dddot{W}_4 + BaCl = \dot{B}a\dddot{W}_4 + NaCl$$

in schönen grossen fettglänzenden Krystallen, wobei Kochsalz in der Mutterlauge gelöst bleibt. Die Krystalle sind Combinationen eines quadratischen Oktaëders mit dem Prisma und der geraden Endfläche. Sie haben ein bedeutendes specifisches Gewicht und sind in kochendem Wasser leicht löslich. Mit einer grösseren Menge kalten Wassers in Berührung gebracht zerlegen sie sich in ein unlösliches barytreicheres Salz und in freie Metawolframsäure, welche sich beim Kochen jedoch wieder vereinigen. War das zu ihrer Darstellung angewandte Natronsalz nicht ganz rein, so bleibt beim Umkrystallisiren etwas gewöhnliche wolframsaure Baryterde ungelöst zurück; auch werden die Krystalle beim Umkrystallisiren nicht mehr so schön und regelmässig (sondern mehr in gruppirten Anhäufungen erhalten), als aus der kochsalzhaltigen Mutterlauge.

Ich bin der festen Ueberzeugung, dass die metawolframsaure Baryterde sich vortrefflich dazu eignen wird das Atomgewicht des Wolframs festzustellen, worüber ich nach Beendigung meiner begonnenen hierauf bezüglichen Arbeiten besonderen Bericht erstatten werde.

Versetzt man die concentrirte warme Auflösung der metawolframsauren Baryterde mit so viel verdünnter Schwefelsäure als zur Ausfällung erforderlich ist und filtrirt vom ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt ab, so erhält man im Filtrate

9) das *Metawolframsäurehydrat* in wässriger Lösung. Diese ist farblos, von stark saurem, intensiv bitteren Geschmack und stark saurer Reaction auf Lakmus. Sie treibt die Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure aus, denn versetzt man sie mit einer Lösung von Chlorbaryum, so krystallisirt das unter 8 beschriebene metawolframsaure Barytsalz heraus. Ihre concentrirte wässrige Lösung wird durch concentrirte Schwefelsäure in Folge einer Wasserentziehung weiss gefällt, welche Fällung auf Wasserzusatz jedoch wieder verschwindet.

Die Auflösung der Metawolframsäure kann in der Leere über Schwefelsäure zur Syrupsdicke abgedampft werden und krystallisirt alsdann in kleinen leicht löslichen Krystallen, welche anscheinend quadratische Oktaëder sind; diese haben die Zusammensetzung:

$$\dot{H}_2\dddot{W}_4 + 7 \text{ aq.}$$

Die Lösung der Metawolframsäure kann ohne Veränderung zu erleiden längere Zeit gekocht und auf dem Wasserbade bis zur Syrupsdicke eingedampft werden; bei weiterer Concentration in der Wärme geht sie aber plötzlich in gewöhnliche gelbe unlösliche Wolframsäure über.

Die Metawolframsäure ist ein vortreffliches Fällungsmittel für alle stickstoffhaltigen organischen Basen, welche davon sämmtlich in weissen Flocken gefällt werden, und übertrifft nach meinen Erfahrungen die Phosphormolybdänsäure an Empfindlichkeit. Saure Lösungen, die nur $\frac{1}{200000}$stel Chinin oder Strychnin enthalten, werden noch deutlich dadurch getrübt und setzen nach 24stündiger Ruhe kleine abfiltrirbare Flöckchen am Boden des Gefässes ab. Zu diesen Reactionen auf organische Stickstoffbasen bedarf es nicht der freien Metawolframsäure selbst, es ist dazu jedes Salz dieser Säure, welches mit einer Mineralsäure angesäuert, — oder auch das mit Phosphorsäure versetzte gewöhnliche wolframsaure Natron (No. 1.) verwendbar, indem die Phosphorsäure jedem gewöhnlichen löslichen wolframsauren Salze einen Theil der Base entzieht und dadurch ein metawolframsaures Salz erzeugt.

10) Die metawolframsaure Baryterde liefert bei der Behandlung mit den betreffenden schwefelsauren Salzen durch Wechselzersetzung nach dem Schema:

$$\dot{Ba}\dddot{W}_4 + \dot{R}\dddot{S} = \dot{R}\dddot{W}_3 + \dot{Ba}\dddot{S},$$

die übrigen Salze der Metalloxyde.

Dargestellt habe ich bis jetzt in dieser Weise: das *Magnesia-*, *Kupfer-*, *Manganoxydul-*, *Nickel-*, *Kobalt-*, *Zink-* und *Cadmiumsalz.*

Das *Kalk-*, *Strontian-* sowie die übrigen Salze werden aus den betreffenden Chloriden durch Zusatz freier Meta-

wolframsäure erhalten. Ebenso erhält man das *metawolframsaure Silberoxyd* aus salpetersaurem oder auch aus schwefelsaurem Silberoxyd. Diese Salze sind alle sehr löslich in Wasser und krystallisiren erst bei starker Concentration, durch Verdunstung über Schwefelsäure, in deutlichen bestimmbaren Formen. In der Wärme verdampft trocknen sie zu gummiartigen Massen ohne Spur von Krystallisation ein. Die Salze enthalten sämmtlich Krystallwasser und verwittern an der Luft.

Der Umstand, dass die metawolframsauren (Alkali-, Erd- und Metall-) Salze erst aus der stark concentrirten Lösung krystallisiren, der Luft ausgesetzt verwittern, macht ihre genaue Krystallwasserbestimmung schwierig, wesshalb ich vorläufig für alle Salze noch keine genauen Formeln zu geben vermag. Aus demselben Grunde hält es auch schwer die Krystalle mit so vollkommenen Flächen zu gewinnen, als für krystallographische Messungen erforderlich. — Es ist mir ferner gelungen,

11) den *Aether der Metawolframsäure* darzustellen. Man erhält denselben durch Behandlung des krystallisirten metawolframsauren Silberoxyds mit Jodäthyl in der Wärme in zugeschmolzener Glasröhre. Mit dem Studium dieses jedenfalls interessanten Körpers bin ich zur Zeit noch beschäftigt und habe eine grössere Menge desselben in Arbeit genommen, um seine sämmtlichen Eigenschaften feststellen zu können.

12) Versetzt man die Auflösung eines metawolframsauren Alkalis mit Barytwasser, so entsteht ein Anfangs flockiger, sich schnell krystallinisch zu Boden setzender aus mikroskopischen nadelförmig aneinder gereihten Krystallen gebildeter Niederschlag. Dieser ist neutrale wasserfreie wolframsaure Baryterde,

$$\dot{Ba}\dddot{W},$$

worin die gewöhnliche unlösliche Wolframsäuremodification enthalten ist.

Ausser diesen wolframsauren und metawolframsauren Salzen habe ich noch mehrere neue Wolframoxydverbindungen nach theils bekannten, theils neuen Verfahrungs-

weisen dargestellt, die ich nur in Kürze hier berühren will. Dahin gehören:

1) *Wolframsaures Wolframoxyd-Kali* und

2) *wolframsaures Wolframoxyd-Lithion.* Beide darstellbar aus den (unter No. 2 und 4) beschriebenen Salzen, wenn man diese in einem Porcellantiegel schmilzt und mit kleinen Stückchen Zinn in Berührung bringt. Das von Laurent bereits nach einer anderen Methode dargestellte Kalisalz bildet prachtvolle indigviolette Nadeln, während das Lithionsalz kleine vierseitige Tafeln und Blättchen, von der Farbe des blau angelaufenen Stahls, bildet.

3) Ein mit diesen oder dem bekannten Wöhler'schen Salze nahe verwandtes wolframsaures *Wolframoxydnatron* erhält man ferner in prachtvoll dunkelblauen kleinen Würfeln, deren Flächen mitunter dichroitisch kupferfarbig erscheinen, durch Elektrolyse des glühend geschmolzenen wolframsauren Natrons $\dot{N}a_3\dddot{W}_7$.

4) *Krystallisirtes Wolframoxyd* von dunkelblauer Stahlfarbe erhält man, wie bereits bemerkt, durch starkes Glühen der metawolframsauren Alkalisalze. Diese geglühten Salze werden behufs der Gewinnung des Wolframoxyds abwechselnd mit Salzsäure und Kalilauge digerirt und schliesslich ausgewaschen.

XXIV.
Chemische Mittheilungen.

Von

Carl Ritter v. Hauer.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XXXIX.)

1. Ueber einige selensaure Salze und die Darstellung der Selensäure.

Darstellung der Selensäure.

Selenige Säure wurde mit einer hinreichenden Menge Salpeter so lange geschmolzen, bis keine rothen Dämpfe mehr entwichen. Die in Wasser aufgelöste Masse wurde unter Zusatz von Salpetersäure zur Zerstörung des salpetrigsauren Alkalis einige Zeit gekocht und dann mit einer Auflösung von salpetersaurem Kalk versetzt. Sind die Flüssigkeiten concentrirt, so entsteht alsogleich ein krystallinischer Niederschlag von selensaurem Kalk. Durch Eindampfen auf ein kleines Volum scheidet sich der Rest des selensauren Kalkes ziemlich vollständig ab. Zur Reinigung wurde er neuerdings in Wasser gelöst und durch Erhitzen der Lösung gefällt. Das Salz ist nämlich in heissem Wasser minder löslich als in kaltem. Ein Aequivalent des getrockneten selensauren Kalkes wurde nun mit überschüssigem oxalsauren Cadmiumoxyd gemengt und mit Wasser gekocht. Es findet hierbei eine vollständige Umsetzung statt, indem oxalsaurer Kalk und selensaures Cadmiumoxyd entstehen. Die Wechselzersetzung geht am schnellsten vor sich, wenn man das oxalsaure Salz in frisch gefälltem Zustande anwendet. Die Gegenwart desselben wirkt, wie lange man immer kocht, nicht reducirend auf die Selensäure. Von der Beendigung des Umtausches der Bestandtheile ist es leicht sich die Ueberzeugung zu verschaffen, wenn man eine kleine Quantität [...]sigkeit in einer Eprouvette mit Schwefelammonium

versetzt, vom gefällten Schwefelcadmium abfiltrirt, und das Filtrat mittelst oxalsaurem Ammoniak auf einen Gehalt an Kalk prüft.

Erhält man keine Reaction, so ist der Process beendigt. In die vom oxalsauren Kalke befreite Flüssigkeit wird nunmehr ein Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch eine rasche und vollständige Fällung erzielt wird. Durch Trennung der Flüssigkeit vom gefällten Schwefelcadmium und Erhitzen derselben zur Austreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes erhält man reine Selensäure.

Statt des oxalsauren Cadmiumoxydes könnte selbstverständlich auch oxalsaures Kupferoxyd in gleicher Weise angewendet werden, ich zog indessen ersteres vor, weil die Filtration grosser Mengen von Schwefelkupfer wegen seiner leichten Oxydirbarkeit stets lästig ist, während Schwefelcadmium sich ganz unverändert erhält.

Zur Ueberzeugung der Vollständigkeit bei der Umsetzung zwischen dem selen- und oxalsauren Salze wurden aus 1,697 Grm. selensauren Kalkes nach dem beschriebenen Verfahren die Selensäure isolirt und ihre Menge durch Fällung mit Chlorbaryum bestimmt. Es wurden erhalten 2,139 Grm. selensaurer Baryt = 0,973 Grm. Selensäure.

Die in 1,697 Grm. selensauren Kalkes wirklich vorhandene Menge der Säure beträgt 0,987 Grm., da das Salz analog dem Gyps 2 Aeq. Wasser enthält. Die Ausbeute betrug sonach 98,58 p.C. der im Kalksalze enthalten gewesenen Säure. Zu dieser Probe diente getrocknetes oxalsaures Cadmiumoxyd ($C_4Cd_2O_8 + 4$ aq.). Arbeitet man mit frisch gefälltem oxalsauren Salze, so geht die Umsetzung rascher von Statten und die Ausbeute beträgt nicht unter 99 p.C. der angewandten Säure.

Aus den Mutterlaugen vom abgeschiedenen selensauren Kalk, lässt sich das noch rückständige Selen nach bekannten Methoden leicht wieder gewinnen. Ich habe in dieser Weise mehr als 100 Grm. Selen in Säure verwandelt, welche zu den folgenden Versuchen diente.

Selensaure Salze.

Die Darstellung wurde durch Auflösen der betreffenden reinen kohlensauren Salze oder frisch gefällter Hydrate in der freien Säure und Verdunstenlassen der Lösungen bewerkstelligt. Die Analyse geschah nach bekannten Methoden, die Bestimmung der Selensäure mittelst Baryt. Da der durch Fällung mittelst salpetersaurem Baryt erhaltene Niederschlag schwierig auszuwaschen ist, so wurde hierzu Chlorbaryum angewandt. Der hierdurch entstandene Niederschlag setzt sich bei gewöhnlicher Temperatur vollständig und leicht ab, und lässt sich mit heissem Wasser rasch auswaschen. Nach dem Trocknen wurde der selensaure Baryt vom Filter möglichst getrennt und nur so weit erhitzt, um von der vollständigen Entwässerung versichert zu sein, das Filter aber für sich verbrannt. Man erleidet auf diese Art keinen Verlust durch Reduction.

1) *Selensaures Natron.*

Mitscherlich erhielt beim Abdampfen der wässrigen Lösung über 40° C. wasserfreies selensaures Natron, ganz analog dem wasserfreien, schwefelsauren Natron*).

Ich erhielt durch freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung grosse durchsichtige Krystalle von der Form des schwefelsauren Natrons mit 10 Aeq. Wasser.

1,401 Grm. gaben 1,070 Grm. selensauren Baryt = 34,76 p.C. Selensäure.

Diess entspricht der Formel:

$$NaO.SeO_3 + 10HO.$$

			Theorie.		Versuch.
1	Aeq.	NaO	31	16,75	
1	„	SeO_3	64	34,59	34,76
10	„	HO	90	48,64	
			185	99,98	

Das Salz verwittert eben so rasch und leicht wie die analoge schwefelsaure Verbindung.

*) Pogg. Ann. XVII, 138.

2) *Selensaurer Kalk.*

Beim Erwärmen der wässrigen Lösung scheidet sich as Salz in durchsichtigen, dem Gyps ähnlichen Nadeln us. Sie sind in heissem Wasser weniger löslich als in ultem. Bei langsamem Abdampfen erhält man die Krystlle ziemlich gross.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes gab folgende Reiltate:

0,866 Grm. verloren durch mässiges Erhitzen 0,175 rm. = 16,81 p.C. Wasser. Der Rückstand gab nach dem uflösen 0,478 Grm. kohlensauren Kalk = 25,64 p.C. Kalk. iess führt zu der Zusammensetzung des Gypses:

$$CaO . SeO_3 + 2HO.$$

		Theorie.		Versuch.
1 Aeq.	CaO	28	25,45	25,64
1 „	SeO_3	64	58,18	57,55
2 „	HO	18	16,36	16,81
		110	99,99	100,00

Der selensaure Kalk verhält sich auch in der Bezieuung dem Gyps ähnlich, dass er nach dem Entwässern nit Wasser erhärtet, durch Anziehung des letzteren.

3) *Selensaures Nickeloxydul.*

Mitscherlich*) beschrieb die Krystallform des elensauren Nickeloxyduls analog dem in Quadratoktaëdern uftretenden schwefelsauren Salze mit 6 Aeq. Wasser.

Auch ich erhielt, selbst beim freiwilligen Verdunsten eutraler Lösungen, stets Quadratoktaëder. Das schwefelaure Nickeloxydul schiesst unter diesen Umständen beanntlich in rhombischen Krystallen mit 7 Aeq. Wasser an.

1,651 Grm. gaben 1,480 Grm. selensauren Baryt = 0,76 p.C. Selensäure und 0,393 Grm. = 23,80 p.C. Nickelxydul, entsprechend der Formel:

$$NiO . SeO_3 + 6HO.$$

*) Pogg. Ann. XII, 144.

		Theorie.		Versuch.
1 Aeq.	NiO	37,5	24,11	23,80
1 „	SeO_3	64	41,15	40,76
6 „	HO	54	34,72	35,44
		155,5	99,98	100,00

Die Krystalle sind hart, durchsichtig und sehr glänzend. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, und lassen sich nicht ohne Zersetzung völlig entwässern.

Bei 100° C. erhitzt werden sie rasch undurchsichtig, von blassgelber Farbe und verlieren 22,37 p.C. Wasser, also nahe 4 Aeq.

Das schwefelsaure Nickeloxydul ($NiO.SO_3 + 7HO$) hält nach einem speciell zum Vergleiche angestellten Versuche bei dieser Temperatur fast 3 Aeq. Wasser zurück, d. h. es verliert 27 p.C. Wasser bei 100°. Die Eigenschaft, das Wasser etwas loser gebunden zu enthalten als die analogen schwefelsauren Salze, zeigen mehrere selensaure Verbindungen.

4) *Selensaures Nickeloxydul-Kali.*

Dieses Doppelsalz wurde erhalten durch Mischen der beiden einfachen Salze und freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung. Es schiesst in grossen durchsichtigen Krystallen von der Form der Doppelsulphate der Magnesiumgruppe an. Zur Analyse wurden umkrystallisirtes Salz verwendet.

1,331 Grm. gaben 0,176 Grm. = 13,22 p.C. Nickeloxydul und 1,397 Grm. selensauren Baryt = 47,71 p.C. Selensäure.

Diess entspricht der Formel:

$$KO.SeO_3 + NiO.SeO_3 + 6HO.$$

		Theorie.		Versuch.
1 Aeq.	NiO	37,5	14,06	13,22
1 „	KO	47,2	17,69	
2 „	SeO_3	128	47,99	47,71
6 „	HO	54	20,24	
		266,7	99,98	

Auch dieses Salz lässt sich nicht ohne Zersetzung entwässern. Bei 100° C. verliert es 13,35 p.C. Wasser oder beinahe 4 Aeq.

Einen beträchtlichen Unterschied zeigt das entspre-
ende schwefelsaure Salz ($KO.SO_3 + NiO.SO_3 + 6HO$)
rbei, da es nach mehrtägigem Erhitzen bei 100° nur
2 p.C. Wasser verlor und vollkommen durchsichtig
eb. Das selensaure Nickeloxydul-Kali ist minder leicht
lich, als die es constituirenden Salze und gleicht hierin
llkommen den Doppelsulphaten.

5) *Selensaures Cadmiumoxyd.*

Es wurde erhalten durch freiwilliges Verdunsten der
isung. Es bildet kleine, durchsichtige Tafeln, welche
iner Form der Hydrate des schwefelsauren Cadmium-
ydes gleichen. Bringt man eine erhitzte Lösung durch
kalten zur Krystallisation, so schiessen dieselben Krys-
lle an. Sie sind unveränderlich an der Luft.

Die Analyse des umkrystallisirten Salzes gab folgende
esultate:

1,637 Grm. verloren durch Erhitzen 0,203 Grm. =
2,40 p.C. Wasser.

2,014 Grm. verloren durch Erhitzen 0,247 Grm. =
2,26 p.C. Wasser.

Im Mittel 12,33 p.C. Wasser.

1,637 Grm. gaben 0,711 Grm. = 43,38 p.C. Cadmium-
xyd.

1,773 Grm. gaben 1,697 Grm. selensauren Baryt =
3,56 p.C. Selensäure.

Diess führt zu der Formel:

$$CdO.SeO_3 + 2HO.$$

		Theorie.		Versuch.
1 Aeq.	CdO	64	43,84	43,38
1 „	SeO_3	64	43,84	43,56
2 „	HO	18	12,32	12,33
		146	100,00	99,27

Dieses Salz macht sonach eine Ausnahme von den
hwefelsauren Verbindungen; ein analoges Hydrat des
hwefelsauren Cadmiumoxydes ist nicht bekannt.

Das selensaure Cadmiumoxyd ist sehr leicht löslich,
bildet fast syrupdicke Lösungen, besonders wenn die
üssigkeit in vollständiger Ruhe bleibt, wobei stark über-

sättigte Lösungen entstehen. Die Krystalle verlieren weit unter Glühhitze ihr Wasser vollständig, bei 100° C. werden 6,13 p.C. Wasser, also genau 1 Aeq. ausgetrieben, und es erübrigt $CdO.SeO_3 + HO$. Ganz ähnlich verhält sich das gewöhnliche schwefelsaure Cadmiumoxyd $(3CdO.SO_3) + 8HO$. Diess verliert nämlich, wie in einer früheren Abhandlung gezeigt wurde*), bei 100° 11,84 p.C. Wasser, also genau 5 Aeq., und es erübrigt $3(CdO.SO_3HO)$, das ist für je 1 Aeq. des schwefelsauren Oxydes 1 Aeq. Wasser.

2. Chloraluminiumhydrat.

Das gewässerte Chloraluminium von der Form

$$Al_2Cl_3 + 12HO$$

erhielt Bonsdorf, indem er die Lösung in der Wärme und bei sehr trockner Luft freiwillig verdunsten liess**). Es gelingt indessen nur schwierig und selten auf diesem Wege Krystalle zu erhalten. Am leichtesten lassen sie sich auf folgende Weise darstellen: Man schmilzt feuchtes Thonerdehydrat und concentrirte Salzsäure in einer Glasröhre ein, erhitzt die Röhre im Wasserbade oder auch bei höherer Temperatur so lange, bis sich alles gelöst hat. Beim langsamen Erkalten schiesst das Salz aus der hierdurch entstandenen übersättigten Lösung in schönen, wohlausgebildeten Krystallen an. Sie sind sehr zerfliesslich. Auf diese Art lassen sich noch viele, schwierig krystallisirbare Verbindungen in grösseren Krystallen erhalten als es irgend auf einem anderen Wege möglich ist.

3. Schwefelsaures und selensaures Nickeloxydul.

Das quadratische Sulphat des Nickeloxyduls mit 6 Aeq. Wasser bildet sich nach Mitscherlich in der Wärme

*) Dies. Journ. LXXII, 372. Es wurde dort angeführt, das schwefelsaure Cadmiumoxyd verliere bei 100° C. 3 Aeq. Wasser; diess ist falsch, es soll heissen, es hält diese Wassermenge bei 100° zurück und verliert 5 Aeq.

**) Pogg. Ann. XXVII, 279.

oder aus einer überschüssige Säure enthaltenden Lösung. Bemerkenswerth ist für den letzteren Fall, dass die freie Säure nicht Schwefelsäure zu sein braucht. So erhält man beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung des schwefelsauren Nickeloxyduls, welche zuvor mit concentrirter Salzsäure versetzt wurde, nur quadratische Krystalle.

4. Salpetersaures Bleioxyd.

Eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd giebt auch beim langsamen, freiwilligen Verdunsten milchweisse undurchsichtige Krystalle. Versetzt man die Lösung aber mit viel freier Salpetersäure, concentrirt in der Hitze und lässt langsam erkalten, so erhält man grosse Krystalle, die wasserhell sind.

5. Chrom- und Eisenalaun.

Legt man einen Krystall von Chromalaun in concentrirte Lösung von Thonerdealaun, so wächst er wie bekannt fort. Gewöhnlich wird aber die Lösung etwas blau gefärbt. Es scheint daher, dass der Chromalaun um ein geringeres löslicher sei als das entsprechende Thonerdesalz. Die Abgrenzung zwischen den Flächen des eingelegten Chromkrystalles und jenen der entstehenden Hülle von Thonerdesalz ist daher nie deutlich markirt. Ausgezeichnet schön zeigt sich diese Uebereinanderbildung zweier Individuen, wenn man einen Krystall von Chromalaun in die concentrirte Lösung des viel leichter löslichen Ammoniakeisenalauns legt. Die entstehende blassrothe Hülle ist vollkommen durchsichtig und von dem eingeschlossenen Krystalle scharf abgegrenzt.

6. Dreifach-chromsaures Kali.

Von ausgezeichneter Schönheit und sehr rein erhält man dieses Salz, wenn man zweifach-chromsaures Kali in wässriger Chromsäure löst und die dunkelrothe Flüssig-

keit in einer flachen Schale über Schwefelsäure verdunsten lässt. Es bilden sich so in kurzer Zeit Krystalle, die über ½ Zoll gross sind. Ihre Form scheint verschieden zu sein von jenen, welche sich beim Auflösen des zweifach-chromsauren Kalis in heisser Salpetersäure bilden. Die Zusammensetzung ist indessen die gleiche.

0,689 Grm. des mit Salpetersäure dargestellten Salzes gaben 0,401 Grm. Chromoxyd = 76,48 p.C. Chromoxyd.

1,018 Grm. des mit Chromsäure dargestellten Salzes gaben 0,595 Grm. Chromoxyd = 76,81 p.C. Chromsäure.

Die Formel $KO, 3CrO_3$ verlangt 76,14 p.C. Chromsäure, das Aequivalent des Chroms = 26 gesetzt. Der geringe Ueberschuss in den Analysen rührt von etwas anhängender Mutterlauge her.

7. Chromsaures Magnesia-Ammoniak und Kali.

Die Chromsäure bildet mit Magnesia und Kali zufolge der Untersuchungen von Anthon, Buchner und Schweitzer ein Doppelsalz von der Form

$$MgO, CrO_3 + KO, CrO + 2HO,$$

mit Magnesia und Ammoniak hingegen nach Malaguti und Sarzeau eine Verbindung, deren Zusammensetzung

$$MgO, CrO_3 + H_4NO, CrO_3 + 6HO \text{ ist.}$$

Letzteres Salz hat also die gleiche Zusammensetzung mit dem schwefelsauren Salze. Ihre gleiche Krystallform wurde erst neuerlich durch die Messungen von Murmann, welche Grailich *) veröffentlicht hat, bestätigt.

Die merkwürdige Anomalie, dass also in dem Chromsäure-Doppelsalze, je nachdem Kali oder Ammoniak eintritt, Verbindungen von ganz verschiedener Zusammensetzung und Krystallgestalt entstehen, veranlasste mich einige Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Lässt man die gemischten Lösungen von chromsaurem Kali und chromsaurer Magnesia unter verschiedenen Umständen krystallisiren, so entsteht in der That immer das Doppelsalz mit 2 Aeq. Wasser; vermischt man hingegen

*) Sitzungsber. d. kais. Acad. XXVII, 174.

ɜ Lösungen von 1 Aeq. schwefelsaurer Magnesia und Aeq. chromsaurem Kali, so bilden sich gelbe Doppel-lze, welche 6 Aeq. Wasser enthalten und die Krystall-rm der Doppelsulphate der Magnesiumgruppe haben. Diese lze enthalten wechselnde Mengen von Chrom- und hwefelsäure, indessen stets etwas weniger als 1 Aeq. ıromsäure.

Bereitet man die Lösung so, dass in ihr mehr als 1 Aeq. ıromsäure und die entsprechend geringere Menge an hwefelsäure enthalten ist, so setzt sie beim Krystalli-renlassen das chromsaure Doppelsalz mit 2 Aeq. asser ab.

Es ist sonach in der Verbindung

$$MgO,SO_3 + KaO,SO_3 + 6HO$$

ır ein Bruchtheil eines Aequivalentes Schwefelsäure ırch Chromsäure, unter Beibehaltung der chemischen onstitution und der Krystallgestalt ersetzbar.

Das auf diesem Wege erhaltene an Chromsäure ichste Salz, welches den Doppelsulphaten der Magnesium-ruppe entsprach, gab in der Analyse folgende Resultate:

1,610 Grm. verloren durch Erhitzen 0,423 Grm. = ;,27 p.C.

1,547 Grm. gaben 1,226 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,173 Grm. gaben 1,398 Grm. chrom- und schwefel-ıuren Baryt.

Das Salz enthielt daher 14,77 p.C. Chromsäure und 7,14 p.C. Schwefelsäure.

Diess entspricht ungefähr der Form:

$$MgO,SO_3 + KO\left\{\begin{matrix}\frac{1}{3}\ SO_3\\ \frac{2}{3}\ CrO_3\end{matrix}\right\} + 6HO,$$

elche in 100 Theilen erfordert:

26,05 Wasser.
25,68 Schwefelsäure.
16,04 Chromsäure.

In dem Salze

$$MgO, SO_3 + H_4NO, SO_3 + 6HO$$

ist jede beliebige Menge Schwefelsäure durch Chromsäure vertretbar, da ja auch bei ganzem Gehalte an letzterer Säure sich die Form des Salzes nicht ändert, wie früher angeführt wurde. Alle diese chromsäurehaltigen Magnesiasalze sind viel löslicher als die schwefelsauren Doppelsalze.

8. Schwefelsaure Doppelsalze der Magnesiumgruppe.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die isomorphen schwefelsauren Doppelsalze der Magnesiumgruppe gleich den Alaunen in den verschiedensten Verhältnissen gemengt krystallisirt erhalten werden können. Sie besitzen aber auch gleich letzteren, wie ich fand, die Eigenschaft, dass Krystalle des einen, in die Lösung eines anderen eingelegt, fortwachsen. Das interessante Phänomen der ungestörten Weiterbildung eines Krystalles in einem fremden Medium lässt sich hier in den mannichfaltigsten Combinationen beobachten.

Da die Doppelsulphate der Magnesiumgruppe einige Unterschiede bezüglich ihrer Löslichkeit zeigen, so hängt die Reihenfolge, in welcher die Bildung eines zweiten Salzes über einen Krystall stattfinden kann, von dem relativen Verhältniss ihrer Löslichkeit ab. So wachsen alle hierher gehörigen Kalisalze in den etwas leichter löslichen entsprechenden Ammoniaksalzen fort, ferner zeigt sich eine Weiterbildung, wenn man Krystalle der relativ schwerer löslichen Kobalt-, Nickel- und Kupfersalze in die Auflösungen der Zink-, Cadmium-, Mangan-, Eisen- und Magnesiasalze legt. In gleicher Weise werden Krystalle, die aus zwei über einander gelagerten Salzcombinationen bestehen, erhalten, wenn Individuen der Nickel- und Kupfersalze in Lösungen der Kobaltsalze gebracht werden, da auch hier eine entsprechende Differenz in der Löslichkeit existirt.

Wenn man diese schwefelsauren Doppelsalze nach der gewöhnlichen Ansicht als Verbindungen eines schwe-

felsauren Alkali mit einem schwefelsauren Metalloxyd von der Form MeO,SO_3 betrachtet, und einige nach ihrer chemischen Constitution ebenfalls hierher gehörige Doppelsalze der Chrom- und Selensäure aus zwei analogen Gliedern sich bestehend denkt, so lassen sich folgende typische Beispiele für je zwei Salze anführen, wovon ein Krystall des einen in der Lösung des anderen sich vergrössert *).

Der Krystall ist mit *a*, die Zusammensetzung der Lösung, in welcher er sich mit parallelen Schichten überlagert und dadurch grösser wird, mit *b* bezeichnet. Die immer sich gleich bleibende Menge des Krystallwassers von 6 Aeq. wurde, um Wiederholungen zu vermeiden, weggelassen.

1. *Combination.*

a) $KO,SO_3 + NiO,SO_3$
b) $H_4NO,SO_3 + NiO,SO_3$.

Die beiden Salze enthalten verschiedene Alkalien aber gleiche Säure und Metalloxyd.

Alle hierher gehörigen Kalisalze sind etwas weniger löslich als die Ammoniaksalze, und die Uebereinanderbildung zweier Krystallschichten in dieser Folge ist daher bei allen Gliedern möglich.

2. *Combination.*

a) $KO,SO_3 + CoO,SO_3$
b) $KO,SO_3 + ZnO,SO_3$.

Die Salze enthalten verschiedene Metalloxyde, aber gleiches Alkali und Säure.

3. *Combination.*

a) $KO,SeO_3 + NiO,SeO_3$
b) $KO,SO_3 + NiO,SO_3$

und umgekehrt, da beide Verbindungen eine ziemlich

*) Der directe Versuch hat diess bestätigt, und ich habe die folgenden Combinationen wie auch viele ihnen ähnliche erhalten.

gleiche Löslichkeit zeigen. Die Salze enthalten verschiedene Säuren, aber gleiches Alkali und Metalloxyd.

4. *Combination.*

a) $KO, SO_3 + MgO, SO_3$

b) $H_4NO, CrO_3 + MgO, CrO_3$.

Die Salze enthalten verschiedene Alkalien und Säuren, aber dasselbe Metalloxyd.

5. *Combination.*

a) $KO, SO_3 + CuO, SO_3$

b) $H_4NO, SO_3 + CuO, SO_3$.

Die Salze enthalten verschiedene Alkalien und Metalloxyde, aber die gleiche Säure.

6. *Combination.*

a) $KO, SeO_3 + NiO, SeO_3$

b) $KO, SO_3 + CoO, SO_3$.

Die Salze enthalten verschiedene Metalloxyde und Säuren, aber dasselbe Alkali.

7. *Combination.*

a) $KO, SeO_3 + NiO, SeO_3$

b) $H_4NO, SO_3 + ZnO, SO_3$.

Diese beiden Salze enthalten endlich verschiedene Alkalien, Metalloxyde und Säuren.

Ich habe hier nur Aenderungen in der Zusammensetzung beider Salze nach ganzen Aequivalenten der sie constituirenden Bestandtheile ins Auge gefasst. Da aber in jedem einzelnen Salze das Alkali, das Metalloxyd und die Säure theilweise durch andere vertreten werden können, so gehen die möglichen Combinationen der Zusammensetzung der beiden Salze, wovon ein Krystall des einen in der Lösung des anderen fortwächst, ins Unendliche. Die zu dieser Gruppe gehörigen Salze werden nämlich, so weit die bisherige Erfahrung reicht, durch *folgende* Verbindungen constituirt:

Alkali.	Metalloxyd.	Säure.
H_4NO	MgO	SO_3
KO	MnO	SeO_3
	FeO	CrO_3
	NiO	
	CoO	
	CuO	
	CrO	
	ZnO	
	CdO	

Beschränkungen erleiden die möglichen Combinationen der Fortbildung eines solchen Krystalles in einer ähnlichen Lösung ausser durch die relativen Löslichkeitsunterschiede wegen des Umstandes, dass die Chromsäure nur mit Magnesia eine lösliche, mit allen übrigen angeführten Metalloxyden aber unlösliche Verbindungen bildet. Doch aber lassen sich Krystalle vieler solcher Salze mit einer Schichte eines chromsäurehaltigen Magnesia-Doppelsalzes überziehen, wenn man sie früher in einer Lösung der beiden Verbindungen

$$H_4NO, SO_3 + MgO, SO_3$$

oder $KO, SO_3 + MgO, SO_3$

fortwachsen lässt. Die Hülle, welche das Magnesiasalz bildet, verhindert nunmehr, wenn man sie weiter in die Auflösung eines chromsäurehaltigen Doppelsalzes legt, die Berührung der letzteren mit dem Metalloxyde. Legt man z. B. einen Krystall von der Zusammensetzung

$$KO, SO_3 + CuO, SO_3$$

in eine Auflösung, welche ein Salz von der Form

$$KO, SO_3 + MgO\begin{cases} SO_3 \\ CrO_3 \end{cases}$$

enthält, so entsteht auf der Oberfläche des Krystalles chromsaures Kupferoxyd, welches sich bis zur völligen Zerstörung des Krystalles ausscheidet. Auf die angedeutete Weise lässt sich diess verhindern.

Da die chromsäurehaltigen Doppelsalze die leichtest löslichen aller hierher gehörigen Verbindungen sind, so ist die Lösung eines solchen das letzte Medium, in welchem ein Fortwachsen des Krystalles stattfinden kann.

Bei entsprechender Reihenfolge der Medien nach dem Grade der Löslichkeit der darin aufgelösten Salze kann sonach ein Krystall successive in Berührung mit den verschiedensten Auflösungen solcher Salze gebracht werden, wobei er unter steter Aufnahme stofflich verschiedener Salzmoleküle als einheitliches Individuum fortwächst. Diess in Vereinigung mit den möglichen Combinationen in der Zusammensetzung der einzelnen Salze selbst führt zu dem Resultate, dass Krystalle erhalten werden können, die 2 Alkalien, 3 Säuren, 4, 5, 6 etc. Metalloxyde enthalten, also Individuen, die aus 12 und mehr elementaren Stoffen bestehen.

Betrachtet man den Vorgang, der bei der Vergrösserung eines Krystalles überhaupt stattfindet, näher, so wissen wir, dass im einfachsten Fall, wenn ein Krystall sich in einer analogen Lösung befindet, seine Dimensionen zunehmen, weil sich Salzmoleküle von derselben Krystallgestalt auf ihn ablagern, die mit ihm gleiche elementare Stoffe im gleichen Aequivalentenverhältnisse enthalten.

Dass von diesen Eigenschaften: der Gleichheit der Krystallform, und Bestandtheile und dem analogen chemischen Typus nicht alle drei nothwendige Bedingungen seien, um die Fortbildung eines Krystalles zu bewirken, wurde aus dem Angeführten ersichtlich. Es wurde gezeigt, dass die Gleichheit der elementaren Stoffe nicht immer nöthig sei, da diese im vorliegenden Falle stufenweise bis fast zur völligen Verschiedenheit differirend sein können. Die gleiche Krystallgestalt zweier Salze für sich reicht ferner nicht hin, sonst müsste ein Krystall von Kaliumplatinchlorid in einer Alaunlösung fortwachsen können etc.

Die gleiche Krystallgestalt, vereinigt mit dem gleichen chemischen Typus in der Zusammensetzung, sind somit die unentbehrlichen Bedingungen für zwei Salze, welche in der gedachten Art ein Individuum erzeugen sollen.

Man könnte sonach diese von einem Krystalle, der sich in einem stofflich theilweise verschiedenen Medium befindet, ausgeübte Anziehung, vermöge welcher er sich Moleküle zu seinem Wachsthum aneignet, als eine durch

en ähnlichen krystallochemischen Typus bedingte At-
·action betrachten.

Die schöne und merkwürdige Erscheinung, welche
ich darbietet, wenn wir sehen, wie ein Krystall sich in
iner, ihrem Gehalte nach verschiedenen Lösung als ein-
ıeitliches Individuum vergrössert, war bisher fast aus-
chliesslich von den Alaunen bekannt. Die vorliegenden
:rfahrungen haben diesen Theil der krystallogenetischen
Kenntniss, der sich bisher auf wenige Fälle beschränkte,
ım eine grosse Anzahl neuer Combinationen vermehrt,
ınd weitere Versuche werden zweifelsohne noch viele
ıolcher Fälle kennen lernen lassen. Es erscheint somit
vünschenswerth, das interessante Phänomen mit einem
ılle hierher gehörigen Erscheinungen zusammenfassenden
Namen, etwa mit *Episomorphismus*, und solche Krystalle als
pisomorphe Krystalle zu bezeichnen.

Bemerkenswerth ist endlich noch bei den in Rede
stehenden Krystallen der Umstand, dass der einschliessende
Krystall häufig andere Flächen in ungewöhnlicher Aus-
dehnung entwickelt, als das eingeschlossene Individuum,
:ine Erscheinung, die ich bei den Alaunen nicht beob-
ıchtete.

9. Unterschwefelsaure Salze.

Die unterschwefelsauren Salze werden durch Wechsel-
ersetzung mit unterschwefelsaurem Manganoxydul dar-
estellt; welches letztere entsteht, wenn schweflige Säure
ı Wasser geleitet wird, worin sich Mangansuperoxyd
ıspendirt befindet. Für die Darstellung der unterschwe-
:lsauren Alkalien, und wohl in gleicher Weise auch für
ie einiger anderer unterschwefelsaurer Salze lässt sich
ie vorhergängige Erzeugung des Mangansalzes umgehen.
öst man nämlich kohlensaures Alkali in wässriger schwef-
ger Säure und kocht die neutrale Lösung einige Zeit
ıit feinem Braunsteinpulver, so entsteht unmittelbar das
ntsprechende unterschwefelsaure Salz, welches nach dem
.bfiltriren vom Braunstein und Eindampfen der Lösung
rystallisirt erhalten wird. Bei zu langem Erhitzen mit

überschüssigem Braunstein entsteht wohl auch etwas schwefelsaures Salz, welches indessen einen erheblichen Unterschied in dem Löslichkeitsverhältniss hat. Durch Krystallisation können daher in diesem Falle das schwefel- und unterschwefelsaure Salz leicht getrennt werden. Bei Darstellung des unterschwefelsauren Natrons ist es das schwefelsaure Natron, welches leichter löslich ist und beim Krystallisirenlassen in der Mutterlauge bleibt.

10. Schwefelsaures Kali.

Lässt man schwefelsaures Kali aus einer Lösung krystallisiren, welche gleichzeitig übermangansaures Kali enthält, so schiessen durchsichtige Krystalle von der Form des schwefelsauren Kali an, welche gleichmässig durch die ganze Masse schön blau gefärbt sind. Der Gehalt an Mangan in diesen Krystallen ist zu gering, um entscheiden zu können, in welcher Oxydationsstufe es darin enthalten ist; als Mangansäure (MnO_3) ist nicht wahrscheinlich, da diese so wie ihre Salze grün ist.

11. Brombaryum.

Balard beschrieb das Brombaryum als in feinen Nadeln krystallisirend; Rammelsberg hingegen bekam grosse mit Chlorbaryum isomorphe Krystalle. Ich erhielt das Salz in beiden Formen unter übrigens gleichen Umständen. Es wurde nämlich eine wässrige Lösung von Aetzbaryt mit Brom bis zur Sättigung versetzt, die Lösung vom ausgeschiedenen bromsauren Baryt abfiltrirt und zur Krystallisation verdampft.

1,395 Grm. der feinen Nadeln verloren beim Erhitzen 0,150 Grm. = 10,75 p.C. Wasser.

1,975 Grm. der grossen Krystalle verloren 0,231 Grm. = 11,69 p.C. Wasser.

Rammelsberg fand 11,32 p.C. Wasser.

Die Formel

$$BaBr + 2HO$$

verlangt 10,81 p.C.

Der Ueberschuss, welchen die grossen Krystalle geben, ührt wohl nur daher, dass sie leicht etwas Wasser eingeschlossen enthalten, und beide Arten von Krystallen sind sonach in ihrer Zusammensetzung gleich.

XXV.

Ueber Leuchtgas.

Von

Dr. Gustav Wunder,
Lehrer der Chemie an der königl. Gewerbschule in Chemnitz.

Gegen Ende des Jahres 1858 gab sich in Chemnitz eine Unzufriedenheit mit der Qualität des von der Gasanstalt daselbst gelieferten Leuchtgases kund.

Die laut werdenden Beschwerden mochten zum Theil durch vorübergehende Störungen im Betriebe der Destillation veranlasst sein, denn es waren bedeutende bauliche Veränderungen in der Gasanstalt vorgenommen worden; allein statt der früher üblichen eisernen Retorten hatte man Chamottretorten eingeführt, und statt der früher verwendeten Zwickauer Steinkohlen waren neuerdings hauptsächlich englische Kohlen der Destillation unterworfen worden, und es wollte die Leuchtkraft des auf dem neubetretenen Wege gewonnenen Gases gegenüber der des früher gelieferten nicht befriedigen. — Man sprach die Vermuthung aus, dass die durch die Anwendung der Chamottretorten nöthig gewordenen Exhaustoren ein Einströmen von atmosphärischer Luft in die Gasretorten veranlassen, und dass ein Gehalt des so gewonnenen Leuchtgases an atmosphärischer Luft die Leuchtkraft desselben vermindere.

Ich wurde in jener Zeit von dem Rath der Stadt Chemnitz aufgefordert, mich in einem Gutachten über die Ursachen der eingetretenen Verschlechterung der Gas-

beleuchtung auszusprechen und anzugeben, wie dem Uebelstande abzuhelfen sei. In Folge dessen habe ich, um überhaupt ein sicheres Urtheil über die Qualität des Gases zu gewinnen, mehrere Analysen desselben ausgeführt. Da ich neuerdings von mehreren Seiten aufgefordert wurde, die Ergebnisse meiner Analysen in Druck erscheinen zu lassen, bringe ich dieselben hiermit zugleich mit einigen Bemerkungen, die mir von allgemeinerem Interesse zu sein scheinen, zur Veröffentlichung. Ich bediente mich bei der Analyse der Methoden, welche Bunsen in seinen „gasometrischen Methoden“ für die Analyse des Leuchtgases vorgeschlagen hat.

Ich fand in 100 Vol.:

	I.	II.
Schwere Kohlenwasserstoffe	4,91 = 6,43 C_4H_4.	5,33 = 7,90 C_4H_4.
Sumpfgas	36,45	35,92
Wasserstoffgas	51,29	50,08
Kohlenoxydgas	4,45	5,02
Kohlensäure	1,08	1,22
Sauerstoff	0,41	0,54
Stickstoff	1,41	1,89
	100,00	100,00

Unter schweren Kohlenwasserstoffen verstehe ich die durch rauchende Schwefelsäure condensirbaren. — Da dieselben ein Gemenge sehr verschiedener Kohlenwasserstoffe sind, und in Folge dessen bei der Verbrennung sehr verschiedene Lichtmengen entwickeln, so habe ich, nach Frankland's Vorschlag*), ausser der Gesammtmenge der Kohlensäure, die das Gas beim Verpuffen mit überschüssigem Sauerstoff giebt, auch die Menge der Kohlensäure bestimmt, die das Gas beim Verpuffen noch giebt, nachdem es durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure seines Gehalts an schweren Kohlenwasserstoffen beraubt ist. Die Differenz beider Kohlensäuremengen giebt diejenige Kohlensäure an, welche die schweren Kohlenwasserstoffe bei ihrer Verbrennung liefern; dividirt man diese Kohlensäuremenge durch 2, so ergiebt sich das Volumen des Kohlenstoffdampfes, welches die durch Schwefelsäure condensirbaren Kohlenwasserstoffe enthielten (da 1 Vol.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 15.

Kohlensäure ½ Vol. Kohlenstoffdampf enthält), und zugleich auch das Volumen des ölbildenden Gases, welches dieselbe Menge Kohlenstoff enthält, als die Gesammtmenge der vorhandenen, durch Schwefelsäure condensirbaren Kohlenwasserstoffe, da 1 Vol. ölbildendes Gas 1 Vol. Kohlenstoffdampf enthält.

Nimmt man mit Frankland an, dass die Lichtmenge, welche bei der Verbrennung des Gases entwickelt wird, proportional der Kohlenstoffmenge ist, die sich in Form von durch Schwefelsäure condensirbaren Kohlenwasserstoffen im Gase vorfindet, so erscheint es allerdings zweckmässig, diese Kohlenstoffmenge zu bestimmen und die Menge des ölbildenden Gases zu berechnen, welche dieselbe Kohlenstoffmenge enthalten, und sonach beim Verbrennen denselben Lichteffect geben würde, als die wirklich vorhandene Menge der durch Schwefelsäure condensirbaren Kohlenwasserstoffe.

Bei meinen Analysen ergaben sich nun die unter I. verzeichneten 4,91 schweren Kohlenwasserstoffe als gleichwerthig mit 6,43 ölbildendem Gase, dagegen die unter II. verzeichneten 5,33 als gleichwerthig mit 7,90 ölbildendem Gase, so dass also 1 Vol. des schweren Kohlenwasserstoffs aus dem Gase I. sich als gleichwerthig mit 1,31 Vol ölbildendem Gase, dagegen 1 Vol. des schweren Kohlenwasserstoffs aus dem Gase II. sich als gleichwerthig mit 1,48 Vol. ölbildendem Gase erwies.

Die Zusammensetzung des Gases unter II. wird nahezu die günstigste sein, welche das von der Chemnitzer Gasanstalt gelieferte Gas erreicht; ihr entsprach das *spec. Gew.* = 0,398, welches sich dem Maximum sehr nähert, das bei zahlreichen Bestimmungen des *specifischen Gewichts* erhalten wurde.

Die unter I. angegebenen Zahlen dürften die durchschnittliche Zusammensetzung des Chemnitzer Leuchtgases am besten repräsentiren; ihr entsprach das spec. Gew. 0,373, welche Zahl von dem Mittel aus allen von mir ausgeführten Bestimmungen wenig abweicht.

Im Mittel ergab sich das spec. Gew. = 0,380.

Die niedrigste für das spec. Gew. gefundene Zahl war = 0,359 bei einem Gehalt von 3,3 p.C. schweren Kohlenwasserstoffen.

Das specifische Gewicht wurde nicht durch Beobachtung der Ausflussgeschwindigkeit des Gases mittelst des in den Gasanstalten häufig angewendeten Apparats bestimmt, welche Methode leicht ein etwas zu hohes specifisches Gewicht angiebt, sondern durch directe Wägung des Gases in einem Ballon von bekannter Capacität.

Es ist einleuchtend, dass der oben angegebene geringe Gehalt an Stickstoff und Sauerstoff die Leuchtkraft des Gases nicht wesentlich beeinträchtigen kann, und dass also bei sorgfältiger Regulirung des Exhaustors und übrigens zweckmässiger Einrichtung der Anlagen eine nachtheilige Verunreinigung des Gases durch atmosphärische Luft nicht Statt hat. In der Chemnitzer Gasanstalt stehen sämmtliche Retorten mit einem einzigen grossen Theercylinder in Verbindung, und der Exhaustor wird so regulirt, dass das aus den Retorten ausströmende Gas noch den Druck einer Wassersäule von etwa 1 Zoll Höhe zu überwinden hat.

Wo freilich jeder Ofen seinen eigenen Theercylinder hat, und wo — wie das in einzelnen anderen Gasanstalten der Fall ist — in Folge der Arbeit des Exhaustors der Druck in den Retorten den Atmosphärendruck durchschnittlich um den einer Wassersäule von 4 bis 5 Zoll Höhe unterschreitet, mag allerdings oft eine nicht unerhebliche Verunreinigung des Leuchtgases durch atmosphärische Luft herbeigeführt werden.

Die Ergebnisse der Analyse lassen ferner erkennen, dass auch in Bezug auf die Reinigung über das Chemnitzer Gas kein Tadel ausgesprochen werden kann, denn der Gehalt an Kohlensäure (= 1 p.C.) ist zu gering, um die Leuchtkraft wesentlich zu vermindern.

Vergleicht man das Chemnitzer Gas hinsichtlich seines specifischen Gewichts mit dem anderer Städte, namentlich solcher, in welchen die Destillation aus eisernen Retorten üblich ist, so erscheint es leicht; und hiermit im Zusam-

menhange erscheint der Gehalt an durch Schwefelsäure condensirbaren Kohlenwasserstoffen gering. Die Chamottretorten werden, wie bekannt, hauptsächlich desshalb den eisernen vorgezogen, weil sie die Anwendung einer höheren Temperatur bei der Destillation gestatten. Da aber das schwere Kohlenwasserstoffgas bei hoher Temperatur in leichtes Kohlenwasserstoffgas und Kohle zerfällt, so ist begreiflich, dass eine Gasanstalt, die ihre eisernen Retorten mit Chamottretorten vertauscht, bei Verwendung derselben Gaskohle und sonst analogem Betriebe nach dem Austausche ein an schweren Kohlenwasserstoffen ärmeres und mithin auch ein minder leuchtendes Gas liefert als vorher, da, wie ebenfalls bekannt, die Leuchtkraft mit dem Gehalte an schweren Kohlenwasserstoffen wächst.

Wollte man bei Anwendung von Thonretorten dieselbe Leuchtkraft des Gases erzielen, so würde man entweder die Dauer der Destillation abkürzen müssen, oder man würde sich, statt der früher verwendeten Kohle ganz oder theilweise einer anderen zu bedienen haben, die ihrer Natur nach ein leuchtenderes Gas liefert.

Bei alle dem würde es, vorausgesetzt, dass das Gesammtconsum einer Stadt an Gas ein hinlänglich grosses ist, sehr unzweckmässig sein, einer Gasanstalt, die statt der eisernen Retorten thönerne einzuführen beabsichtigt, hierbei hindernd in den Weg zu treten, oder auch nur zu verlangen, dass dieselbe nach wie vor Gas von derselben Leuchtkraft liefere, was, wie bemerkt, durch theilweise Verwendung gewisser Kohlensorten (Cannelkohle) in den meisten Fällen zu beschaffen sein würde.

Wenn gleich nämlich durch Destillation bei der verhältnissmässig höheren Temperatur, welche bei Anwendung von Chamottretorten gegeben werden kann und gegeben wird, die Qualität des Gases verringert wird, so wird dafür aus derselben Menge Kohle eine grössere Quantität Gas gewonnen: so gestattet ferner die Destillation bei höherer Temperatur aus Chamottretorten ein rascheres Abdestilliren des Gases, und es kann sonach mit Hülfe derselben bei geringerer Ausdehnung der Anlagen (Oefen, Retorten

etc.) und in kürzerer Zeit ein grösseres Quantum Gas beschafft werden; und endlich erscheint auch in Rücksicht auf Qualität und Quantität der nebenher gewonnenen Coaks, welche einen Hauptfactor der Gasindustrie bilden, die Destillation bei höherer Temperatur aus Chamottretorten bei weitem zweckmässiger.

In Folge der hier hervorgehobenen Umstände stellt sich nicht allein heraus, dass das bei höherer Temperatur erzeugte Gas absolut billiger geliefert werden kann, sondern es ergiebt sich zugleich, wenn man diejenigen Quantitäten des bei *verhältnissmässig* höherer und des bei niederer Temperatur dargestellten Gases vergleicht, welche in gleichen Brennern consumirt werden müssen, um gleiche Lichtmengen zu entwickeln, dass das hierzu erforderliche grössere Quantum des bei höherer Temperatur gewonnenen Gases billiger hergestellt werden kann als das kleinere Quantum des bei niedriger Temperatur erzeugten Gases.

Dem Consumenten nun kann es füglich gleichgiltig sein, ob er eine bestimmte Lichtmenge, deren er benöthigt ist, durch Consumtion von 1000 Cubikfuss eines Gases herstellt, dass er mit 3 Rthlr. pro 1000 Cubikfuss bezahlt, oder durch Consumtion von 2000 Cubikfuss eines Gases, dass er mit 1½ Rthlr. pro 1000 Cubikfuss bezahlt*). Denn in beiden Fällen zahlt er für gleiche Lichtmengen den gleichen Preis.

Nicht aber wird es dem Producenten gleichgiltig sein, ob er ein Gas von dieser oder jener Qualität liefern soll; er wird und muss vorziehen, ein Gas von der halben Leuchtkraft zu dem halben Preise zu liefern, wenn er dasselbe mit weniger als den halben Kosten herstellen kann.

---

*) In Bezug auf Strassenbeleuchtung ist diess wohl richtig. Dagegen tritt bei Anwendung eines leichten wenig leuchtenden Gases zur Beleuchtung geschlossener Räume der grosse Nachtheil hervor, dass es, in Folge der ohne Lichtentwickelung erfolgenden Verbrennung der darin enthaltenen grösseren Mengen von Wasserstoffgas und Sumpfgas, auch eine verhältnissmässig viel grössere Hitze entwickelt und zugleich die Luft mehr mit Kohlensäure verunreinigt als ein an schweren Kohlenwasserstoffen reicheres Gas. Erdmann.

Ganz ähnliche Rücksichten, wie diejenigen, welche gebieten, bei der Gasdestillation die Temperatur zu überschreiten, bei der das beste Gas gewonnen wird, sind es auch, welche den Gastechniker abhalten, die Kohlen zur Destillation zu verwenden, welche ein Gas von bester Leuchtkraft liefern; man wählt im Allgemeinen solche Kohlen, welche neben einer befriedigenden Gasausbeute auch gute Coaks liefern.

Desshalb werden bei abzuschliessenden Contracten die Gasproducenten nie geneigt sein, sich zur Lieferung eines Gases von sehr hoher Leuchtkraft zu verpflichten, und scheint es auch keineswegs zweckmässig, wenn die mit der Gasanstalt abschliessenden Behörden eine zu hohe Leuchtkraft des Gases beanspruchen.

Denn vergleicht man gleiche Beleuchtungen (gleiche Lichtmengen), welche durch verschieden starkes Consum von verschieden stark leuchtendem Steinkohlengase hergestellt sind, hinsichtlich des Kostenpunktes, so wird sich immer herausstellen, dass wenigstens innerhalb gewisser Grenzen die Beleuchtung mittelst des minderleuchtenden Gases die billigere ist, vorausgesetzt auch, dass der Betrieb der Gasdestillation nicht nur in kleinerem Maassstabe statt hat, dass viellmehr eine gewisse grosse Anzahl von Brennern zu speisen ist.

Gerade der Umstand, dass die Beleuchtung mit minder leuchtendem Gase sich um so vortheilhafter herausstellt, je grösser das Gesammtquantum des consumirten Gases ist, wird es in Städten, welche im Wachsthum begriffen sind, in denen das Consum an Gas von Jahr zu Jahr steigt, sehr häufig wünschenswerth erscheinen lassen, von der Bereitung eines stark leuchtenden Gases zur Bereitung eines minder leuchtenden überzugehen. Es scheint mir nun dem oben Erörterten zu Folge nur zweckmässig, in solchem Falle etwa bestehenden Contracten zuwider der Gasanstalt die Bereitung des minder leuchtenden Gases zu gestatten, vorausgesetzt, dass sich die Gasanstalt bereit erklärt, eine Preisermässigung des Gases in dem Verhältnisse eintreten zu lassen, in welchem das Gascon-

sum eines Brenners gesteigert werden muss, damit der Lichteffect derselbe bleibt.

War die Gasanstalt bisher verpflichtet gewesen, zu einem Preise von 2 Thlr. 20 Ngr. pro 1000 C.-F. ein Gas zu liefern, das im Fledermaussbrenner bei 4½ C.-F. stündlichem Consum die Lichtmenge von 13 Kerzen giebt, und soll fernerhin ein Gas geliefert werden, dass bei 6¼ C.-F. stündlichen Consum die gleiche Lichtmenge giebt, so würde eine Herabsetzung des Preises im Verhältnisse von 6¼ : 4½, also auf 1 Thlr. 27 Ngr. 6 Pf. pro 1000 C.-F. zu beanspruchen sein.

Natürlich müssen nöthigenfalls die hinsichtlich des Druckes, unter welchem sich das Gas in den Rohrleitungen befinden soll, bestehenden Bestimmungen gleichzeitig eine Aenderung erleiden. Der Druck muss hinglich stark sein, dass die Steigerung des Consums, die erforderlich ist, um den festgesetzten Lichteffect zu erzielen, auch wirklich möglich ist.

In diesem Sinne habe ich mich in dem von dem Stadtrath in Chemnitz mir abverlangten Gutachten ausgesprochen.

Bei den in Chemnitz obwaltenden Differenzen zwischen der Stadt und der Gasanstalt wird es dadurch schwierig, die Preisherabsetzung des Gases festzustellen, die bei einer Verminderung der Leuchtkraft einzutreten habe, dass bei der Abschliessung des Contractes hinsichtlich der Leuchtkraft des Gases genügende Bestimmungen nicht getroffen sind. Es kommt hier die Frage in Erörterung: welche Lichtmenge ein Strassenbrenner entwickeln muss, damit die Strassenbeleuchtung eine gute genannt werden kann. Freilich dürften die Meinungen hinsichtlich dessen, was unter „guter Strassenbeleuchtung“ zu verstehen ist, hier und da wesentlich von einander abweichen, doch lässt sich behaupten, dass in Städten, in welchen die Strassenbeleuchtung als gut anerkannt ist, bei normaler Entfernung der Strassenbrenner von einander ein Brenner die Lichtmenge von etwa 13 bis 14 englischen Normalwallrathkerzen liefert (Durchmesser der Kerze =

20 Mm., Flammenhöhe = 44 Mm., stündliches Consum = 7⅓ bis 7½ Grm.).

Eine fernere Frage, die in Chemnitz einer Discussion unterworfen wurde, ist die, ob bei der Feststellung der Leuchtkraft ein Minimum derselben festzustellen sei, das nie unterschritten werden darf, oder nur das Mittel, das die während der Hauptbrennzeit täglich vorzunehmenden photometrischen Messungen ergeben sollen. Meiner Ansicht nach muss unbedingt ein Minimum festgestellt werden, da im andern Falle das Gas contractmässig erscheinen würde, selbst wenn die Leuchtkraft desselben einen halben Monat hindurch eine ganz ungenügende war, sobald nur in der andern Hälfte des Monats die Leuchtkraft das festgestellte Mittel in demselben Grade übersteigt, in welchem sie ehedem hinter demselben zurückblieb.

Sehr wesentlich erscheint mir noch die Bestimmung des Ortes, an welchem die photometrischen Messungen vorzunehmen sind. Die Messungen können nämlich wesentlich verschiedene Resultate ergeben, je nachdem sie in den der Stadt meist ziemlich entlegenen Gasanstalten, oder im Innern der Stadt vorgenommen werden, da das Gas beim Durchlaufen einer längeren Rohrleitung oft beträchtlich an Leuchtkraft verliert; ein Umstand, der, wie ich glaube, bisher nur selten die nöthige Berücksichtigung gefunden hat.

Das Gas der Stadt Chemnitz verliert, wie zahlreiche Beobachtungen gelehrt haben, indem es die Rohrleitung von der Gasanstalt bis zur Gewerbschule (eine Strecke von etwa 20 Minuten Wegs) durchläuft, wenigstens $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{5}$ seiner Leuchtkraft.

Zur nähern Begründung theile ich die monatlichen Mittel mit, welche die täglich im Gebäude der königl. Gewerbschule und in der Gasanstalt vorgenommenen photometrischen Messungen ergaben.

Die Beobachtungen in der königl. Gewerbschule wurden von mir, die in der Gasanstalt unter der Leitung des Directors derselben, Herrn Born, vorgenommen; von der

genauen Uebereinstimmung der Apparate hatte man sich überzeugt.

Als Brenner dienten 32-Lochbrenner (Argandbrenner), das Consum pro Stunde war = $6\frac{1}{4}$ sächsischen = 5 englischen C.-F. Die angewendeten Photometer waren Bunsen'sche. Als Normalkerzen dienten englische Wallrathkerzen von der oben näher bezeichneten Qualität.

Leuchtkraft in Kerzen ausgedrückt.

	In der Gewerbschule.	In der Gasanstalt.
Monat October 1859	$11\frac{1}{2}$	16
„ November „	12	$18\frac{1}{6}$
„ December „	$13\frac{1}{2}$	$17\frac{1}{2}$
„ Januar 1860	16	$19\frac{9}{10}$
„ Februar „	16	$20\frac{2}{5}$
„ März „	16	$19\frac{1}{5}$
„ April „	$15\frac{1}{2}$	$18\frac{1}{2}$

Da nun thatsächlich der Consument das Gas nicht so, wie es in der Gasanstalt, sondern so, wie es in der Stadt ist, brennt, und da übrigens die Abnahme der Leuchtkraft des Gases beim Durchlaufen desselben durch die Rohrleitung jedenfalls von der Qualität der zur Destillation verwendeten Kohle, sowie von der Leitung der Destillation abhängig, also nicht constant ist, so scheint es mir geboten, die photometrischen Messungen in Mitten der Stadt vorzunehmen.

XXVI.

Der Gasprüfer, ein Instrument zur Werthsbestimmung des Leuchtgases.

Von

O. L. Erdmann.

(Mit einer Steindrucktafel.)

Bei Gelegenheit von Versuchen über Leuchtgasgewinnung, welche ich in grossem Maassstabe auszuführen Veranlassung hatte, habe ich mich überzeugen müssen, dass die gewöhnlich zur Werthsbestimmung des Leuchtgases angewendeten Mittel Vieles zu wünschen übrig lassen. Was zunächst die photometrischen Versuche anlangt, so ist bekannt, wie schwierig dieselben gut auszuführen sind, und an welchen Unsicherheiten in mehr als einer Beziehung ihre Ergebnisse leiden. Ein Umstand besonders macht es überaus schwierig, die Qualität eines Gases, nach photometrischen Bestimmungen, mit Sicherheit zu beurtheilen. Es ist diess der sehr grosse und von den Gastechnikern kaum hinreichend gewürdigte Einfluss, welchen die Beschaffenheit der Brenner auf die Lichtentwickelung beim Brennen des Gases ausübt. Vergleicht man die Lichtstärken, welche zwei verschiedene Gase entwickeln, indem sie aus gleichen Brennern brennen, so erhält man durchaus nicht immer das wahre Verhältniss ihrer Werthe. Ein Gas, welches vielleicht aus einem für ein anderes Gas gut geeigneten Brenner mit wenig leuchtender bläulicher Flamme brennt, kann bei Anwendung eines anderen für die Qualität des Gases richtig ausgewählten Brenners ein schönes weisses Licht geben. Jedes Gas fordert, um es kurz auszusprechen, seinen besondern d. h. den seiner Eigenthümlichkeit angepassten Brenner, der durch Versuche ermittelt werden muss. Somit können photometrische Bestimmungen nur insofern zur Vergleichung verschiedener Gase dienen, als für dieselben

zugleich durch Versuche die ihnen entsprechenden Brenner ermittelt worden sind. Derartige Ermittelungen sind zeitraubend und schwierig. Die Gastechnik braucht aber ein einfaches, schnell und leicht ausführbares Verfahren zur Ermittelung der verhältnissmässigen Werthe verschiedener Gase, der Producte aus verschiedenen Materialien u. s. w. Als ein solches benutzt man häufig die Bestimmung des specifischen Gewichts der Gase. Dieses Mittel ist sehr unzuverlässig. Enthielte das Leuchtgas nur Kohlenwasserstoffe im Gemenge mit Wasserstoff, so würde das specifische Gewicht unter gewissen Voraussetzungen wohl annähernd die Werthe verschiedener Gase angeben. Aber das Leuchtgas enthält, abgesehen von Kohlensäure, auch Kohlenoxyd und Stickgas, die nahe gleiches specifisches Gewicht haben wie das ölbildende Gas. Besonders da wo Thonretorten und kräftig wirkende Exhaustoren bei der Gasbereitung angewendet werden, möchte es bedenklich sein, aus dem specifischen Gewicht der Gase Schlüsse auf den Leuchtwerth derselben zu ziehen. Unter diesen Umständen darf ich hoffen, dass das einfache Instrument zur Prüfung des Leuchtgases, welches ich im Folgenden als „Gasprüfer" beschreiben will, sich der Gastechnik wie den Gasconsumenten nützlich bewähren werde. Der Gasprüfer misst die Leuchtkraft nicht direct, er giebt aber *die Fähigkeit eines Leuchtgases an, beim Brennen aus der dafür geeignetsten Brennereinrichtung Licht zu entwickeln.* Ich glaube, dass der verhältnissmässige Werth eines Leuchtgases nach keiner der bekannten Methoden so genau und so schnell ermittelt werden kann als mittelst des Gasprüfers. Ist auch die Methode nicht fehlerfrei und mancher Verbesserungen fähig, so dürfte sie doch für die Praxis hinreichende Genauigkeit gewähren. Sie wird besonders, wie ich glaube, in Verbindung mit photometrischen Messungen dem Gastechniker bei der Wahl der Brenner als guter Führer dienen können.

Die Einrichtung des Gasprüfers gründet sich auf die bekannte Thatsache, dass die Flamme des Leuchtgases durch Beimischung von atmosphärischer Luft zum Gase an Leuchtkraft verliert und endlich bei einer gewissen

Luftbeimischung mit nicht leuchtender blauer Flamme brennt. Die Luftmenge, durch welche die Leuchtkraft einer Gasflamme vernichtet wird, ist bei Weitem nicht genügend, um das Gas vollständig zu verbrennen, vielmehr tritt der Sauerstoff zunächst und vorzugsweise an den freien in der Flamme schwebenden und die Leuchtkraft derselben bedingenden Kohlenstoff. Erst bei einer Beimischung von 4—6 Volumen Luft und darüber zum Leuchtgase beginnt das Gemenge explosiv zu werden*). Beobachtet man eine Bunsen'sche Gaslampe, welche so eingerichtet ist, dass man den Luftzutritt zum Gase allmählich vermehren kann, so sieht man bei Beobachtung der Flamme, welche man zu diesem Zwecke unter einem Glascylinder brennen lässt, den leuchtenden Theil derselben immer kleiner werden; er bildet zuletzt nur eine weissliche Spitze über dem inneren blauen Kegel, bis auch diese endlich verschwindet. Der Zeitpunkt des Verschwindens dieser letzten Spur von Leuchtkraft der Flamme ist ziemlich scharf begrenzt. Es liess sich erwarten, dass einem Leuchtgase in dem Maasse mehr Luft beigemischt werden müsse, um seine Leuchtkraft zu vernichten, als das Gas mehr Kohlenstoff in der Form von schweren Kohlenwasserstoffen enthält.

Ich habe durch Versuche gefunden, dass diess bis zu einem gewissen Grade und unter den gewöhnlichen Umständen wirklich der Fall ist. Da nun aber die schweren Kohlenwasserstoffe wesentlich den Werth des Leuchtgases bedingen, *so giebt die Menge atmosphärischer Luft, welche einem Leuchtgase beigemischt werden muss, um dessen Leuchtkraft zu vernichten, ein Maass für den Werth, welchen das Gas als Leuchtmaterial besitzt.*

Nach dieser Darlegung des benutzten Principes lasse ich die Beschreibung des Instrumentes selbst folgen:

Der Tab. I, Fig. 1 in perspectivischer Ansicht, Fig. 2 im Durchschnitt dargestellte Gasprüfer hat in der Hauptsache die Einrichtung einer Bunsen'schen Lampe, deren 18 Mm.

---

*) Vergl. die von W. Weber und mir angestellten Versuche: Dingl. polytechn. Journ. CX, 436.

weites 195 Mm. langes Rohr *a*, unterhalb der Stelle, wo die Luft sich mit dem Gase mischen soll, zu einem 96 Mm. weiten 11 Mm. hohen Hohlcylinder *bb* sich erweitert. Um die Luft eintreten zu lassen, ist in der Wand dieses Hohlcylinders ein nahe um den halben Umfang laufender 1 Mm. weiter Schlitz *c* angebracht. Ueber den weiten Cylinder ist ein Ring *d* aufgeschliffen, welcher, wie der Cylinder, von einem nahe ¾ Mm. weiten, ebenfalls um den halben Kreisumfang laufenden, überall gleich weiten Spalte durchbrochen ist. So kann mittelst des durch den Handgriff *e* drehbaren Ringes der Schlitz im Cylinder geschlossen oder beliebig weit geöffnet und der Luft Zutritt gegeben werden. Auf der oberen Fläche des weiten Cylinders ist eine um den halben Umfang laufende Kreistheilung angebracht. Der drehbare Ring aber ist mit einer Marke versehen, welche auf 0 eingestellt wird, wie Fig. 1 zeigt. Dreht man dann den Ring, so dass die Marke sich an der Theilung hinbewegt, so öffnet sich der Schlitz und man kann an der Scala die Grade ablesen, um welche die Oeffnung erfolgt ist. Der Grösse dieser Oeffnung aber entspricht die Menge der in die Flamme strömenden Luft. Ueber dem Brennerrohr ist ein 80 Mm. weiter und 20 Centim. hoher Cylinder von geschwärztem Messingblech mittelst einer Stellschraube befestigt. In die vordere Seite desselben ist eine 30 Mm. breite Glasplatte eingesetzt zur Beobachtung der Flamme. In 10 Centim. Höhe ist vorn in der Glasplatte eine Linie, und derselben genau gegenüber in der inneren Wand des Cylinders eine zweite Linie eingerissen, um die Höhe der Flamme genau reguliren zu können. *f* und *g* stellen das Rohr, durch welches das Gas in das Brennerrohr einströmt, von der Seite und von oben gesehen in natürlicher Grösse dar.

Die angegebenen Dimensionen, namentlich die Weite des Brenners, des Cylinders u. s. w. haben sich bei vielfachen Versuchen und Abänderungen als die zweckmässigsten ergeben. Ein engeres Brennerrohr gewährt der Luft nicht hinreichenden Zutritt bei kohlenstoffreichen Gasen, ein engerer Cylinder erzeugt zu viel Zug und dieser vermehrt sich bei fortgesetztem Gebrauche des Apparates,

indem sich der Cylinder erwärmt, wodurch die zuströmende Luftmenge vergrössert wird. Der Cylinder hat nur den Zweck, die Flamme ruhig brennen zu lassen. Um die Flamme ganz ruhig zu machen und damit die sichere Einstellung zu erleichtern ist unterhalb des Cylinders ein Trichter von nicht zu eng gewebter Drahtgaze so angebracht, dass die Luft nur durch die Maschen desselben zur Flamme gelangen kann. Ist die Drahtgaze zu dicht gewebt, so wird die Flamme zitternd. Der Trichter greift mit seinem oberen Rande etwas über den unteren Rand des Cylinders. Er ist unten mittelst eines Ringes auf dem Brennerrohre verschiebbar, so dass man ihn, um zur Flamme zu gelangen, etwa einenZoll weit niederschieben kann. Der beistehende Holzschnitt zeigt diesen Trichter und seine Befestigung. Die Maschen des Gewebes sind absichtlich zu gross dargestellt, um die Zeichnung deutlicher erscheinen zu lassen.



Der Gebrauch des Apparates geschieht nun in folgender Weise:

Nachdem man die Marke des Ringes auf 0 der Scala gestellt hat, wird der Apparat an einem möglichst dunklen Orte durch einen Gummischlauch mit der Gasröhre verbunden, worauf man das zu prüfende Gas in den Apparat einströmen lässt, anzündet und die Flamme mittelst des Hahnes so regulirt, dass ihre Spitze genau die in 10 Centim. Höhe angebrachte Linie trifft. Hierbei stellt man, um Fehler der Parallaxe zu vermeiden, das Auge so, dass die Linie im Glase genau die gegenüber auf der Innenseite des Cylinders angebrachte Linie deckt. Bei ruhiger Luft und Abhalten des

Athems von der Flamme, welches durch den Trichter sehr erleichtert wird, ist das Einstellen ohne Schwierigkeit zu bewirken. Nachdem die Einstellung erfolgt ist, dreht man den Ring mittelst des Handgriffes sehr langsam von Rechts nach Vorn und Links. Indem man hierdurch den Spalt öffnet, drängt die einströmende Luft in den ersten Augenblicken die Flamme hoch empor. Da hierdurch das Auge geblendet und für die späteren Beobachtungen unempfindlicher wird, so ist es am besten, während dem das Auge zur Seite zu richten. Bald sieht man wie bei weiter fortgesetzter langsamer Drehung, wobei man immer kleine Pausen macht, die Flamme ihre Leuchtkraft verliert. Nur über dem inneren blauen Kegel zeigt sich noch eine leuchtende Spitze. Auf diese richtet man jetzt seine Aufmerksamkeit. Bei einer gewissen Oeffnung des Spaltes verschwindet die letzte Spur derselben. Der helle Contour der inneren Flamme, welcher nach oben in die leuchtende Spitze überging, rundet sich jetzt ab, und die Flamme erscheint scharf begrenzt. Dreht man von diesem Punkte aus wieder rückwärts, so zeigt sich bald wieder am oberen Theile des blauen Kegels ein weisslicher Schein oder ein leuchtendes Spitzchen. Der durch einige Versuche leicht zu findende Punkt, von welchem aus die geringste Drehung rückwärts einen weissen Schein über dem blauen Kegel hervorbringt, muss festgehalten werden. Nachdem man ihn erreicht hat, zündet man an der Flamme ein dünnes Wachsstöckchen an und liest die Zahl der Grade ab, um welche man den Spalt hat öffnen müssen, um die Leuchtkraft der Flamme zu zerstören. Der Gebrauch des Apparates ist bei einiger Aufmerksamkeit leicht einzuüben und die Messungen geben bei mehrmaliger Wiederholung immer sehr nahe übereinstimmende Resultate. Eingeübt freilich muss das Verfahren werden, und es ist nöthig, das Auge an die Beobachtung der kleinen Lichtverschiedenheiten zu gewöhnen, um welche es sich handelt. Im Beobachten geübte Personen erhalten schon nach wenigen Versuchen übereinstimmende Zahlen. Ich will noch einige Details, welche bei der Gasprüfung zu berücksichtigen sind, angeben.

Zunächst muss man den Ring *sehr langsam* drehen und, nachdem das erste Aufflammen vorüber ist, nach jedem Fortrücken um ungefähr 1° einige Augenblicke innehalten, damit das Gasgemisch, welches sich durch das Eintreten der Luft im Rohre gebildet hat, Zeit erhält, zur Flamme zu gelangen. Eine Flamme, welche sofort nach vergrösserter Oeffnung des Spaltes noch eine weissliche Spitze zeigt, kann dieselbe natürlich erst verlieren, nachdem das Gas, welches sich noch im Brennerrohre befindet nach oben ausgeströmt und verbrannt ist. Ist man durch langsames Vorrücken zu dem Punkte oder über denselben hinaus gekommen, wo die leuchtende Spitze verschwunden ist und der Contour der inneren Flamme scharf begrenzt erscheint, so versucht man sehr langsam zurückzugehen, um genau den Punkt zu ermitteln, bei welchem soeben die erste Spur eines hellen Scheines über dem inneren Flammenkegel erscheint. Man sucht diesem Punkte so nahe als möglich zu kommen, ohne ihn jedoch zu erreichen. Ich pflege, nachdem die erste Ablesung erfolgt ist, die ich als eine vorläufige betrachte, den Ring zurückzudrehen, bis die Marke auf 0 steht, und dann zunächst die Höhe der Flamme zu controliren. Diess fordert längere Zeit, denn bei der Enge der Oeffnung, aus welcher das Gas in den Brenner einströmt, vergehen mehrere Minuten, bis die Flamme ihre ursprüngliche Höhe wieder erlangen kann. Ist die Einstellung der Höhe richtig befunden oder berichtigt worden, so drehe ich den Ring rasch so weit, dass die Marke auf die bei der ersten Beobachtung gefundene Zahl zu stehen kommt. Jetzt lasse ich einige Zeit vergehen und sehe, ob die Flamme keine leuchtende Spitze mehr zeigt. Ist diess nicht der Fall, so gehe ich sehr langsam zurück, um mich zu überzeugen, dass die erste Ablesung kein zu hohes Resultat gegeben hat. Die Resultate der zweiten Beobachtung und ihre Wiederholungen pflegen genauer zu sein als die der ersten. Jedenfalls wiederholt man die Beobachtungen bis sie mindestens auf einen Grad genau übereinstimmen. Hierbei ist man vor Selbsttäuschungen dadurch geschützt, dass man die *Scala während der Einstellung* nicht sehen kann, und die

Zahl, auf welche man eingestellt hat, immer erst nach dem Anzünden des Wachsstockes oder Zündhölzchens abgelesen wird. Sehr wesentlich ist, dass die Luft des Raumes, in welchem man die Gasprüfung vornimmt, staubfrei sei. Staubtheilchen, welche in die nicht leuchtende Flamme gelangen, erzeugen darin leuchtende Fünkchen und Flämmchen, welche die Wahrnehmung des Punktes, bei dem die leuchtende Spitze über dem blauen Flammenkegel verschwindet, erschweren und die Messung ungenau machen. Schwebt Russ in der Luft, indem z. B. eine Gasflamme mit Rauch gebrannt hat, so erscheint der blaue Kegel mit einer rothgelben Hülle umgeben, welche die genaue Einstellung unmöglich macht.

Die Grade der Scala des Gasprüfers drücken keine absoluten Werthe aus, ihre Grösse ist willkührlich bestimmt und sie geben nur Verhältnisszahlen. Ein Gas ist um so mehr fähig Licht zu entwickeln, je weiter der Spalt geöffnet werden muss, um das Leuchtvermögen der Flamme zu vernichten. In einer ausführlicheren Beschreibung des Gasprüfers, welche im dritten Bande der Abhandlungen der naturwissenschaftlich-technischen Commission bei der königl. bayerischen Academie der Wissenschaften in München erscheinen wird, habe ich die Versuche beschrieben, aus welchen sich ergiebt, dass die zur Zerstörung des Leuchtvermögens eines Leuchtgases erforderliche Luftmenge diesem Leuchtvermögen sehr nahe proportional ist. Einige dabei erhaltene Resultate will ich im Folgenden kurz anführen.

Das Leuchtgas der Stadt Leipzig forderte zur Zeit der Versuche, welche ich zur Begründung des Gasprüfers ausführte, 35—38^0 Spaltöffnung des Apparates. Ich drücke diese Beschaffenheit aus, indem ich das Gas als 35 bis 38 grädig oder als Gas von 35^0 oder 38^0 bezeichne. Mit Leuchtgas, dessen Grädigkeit jeden Tag bestimmt und nach seinem Gehalte in Rechnung gebracht wurde, mischte ich *reines* ölbildendes Gas. Es ergab sich aus zahlreichen Versuchen, dass die Beimischung von je 5 p.C. ölbildendem Gas zum Leuchtgase dessen Grädigkeit um 5,5^0 erhöht. Die Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen und der nach diesem

Wirkungswerthe berechneten ersieht man aus folgender Zusammenstellung*):

	Gef. Mittel.	Berechn.
95 Leuchtgas von 35° mit 5 ölbild. Gas.	38,5°	38,7°
90 " " 35° " 10 " "	42,7°	42,5°
87,5 " " 36° " 12,5 " "	45,2°	45,3°
85 " " 35° " 15 " "	46,5°	46,2°
80 " " 35° " 20 " "	50,3°	50,0°

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Leuchtkraft des Gases durch Zusatz von Wasserstoffgas vermindert, um zu sehen ob auch bei geringhaltigeren Gasen die beobachtete Proportionalität noch stattfinde.

	Gef. Mittel.	Berechn.
90 Leuchtgas von 38° mit 10 Wasserstoffgas.	34,1°	34,2°
80 " " 36° " 20 "	29,2°	28,8°
70 " " 36° " 30 "	26,5°	25,2°
60 " " 36° " 40 "	24°	21,6°

Die beiden ersten Versuche zeigen die gleiche Proportionalität, welche sich in der ersten Versuchsreihe herausgestellt hat. Die beiden letzten Mischungen sind nicht mehr als Leuchtgase zu betrachten. Man sieht aus den dabei erhaltenen Zahlen, was sich auch bei anderen Mischungen ergeben hat, dass die Messungen unterhalb 28° nicht mehr mit gleicher Schärfe ausführbar sind, wie die der reicheren Gase, und zwar immer um so weniger je minder leuchtend die Flammen sind.

Bei Versuchen mit Leuchtgas, welchem durch ein Gemisch von rauchender mit wasserfreier Schwefelsäure die leuchtenden Bestandtheile mehr oder weniger vollständig entzogen waren (decarburirtes Gas) wurden ähnliche Resultate erhalten. Gas, welchem die schweren Kohlenwasserstoffe vollständig entzogen waren, zeigte am Prüfer ungefähr 20—21°.

*) Die Decimalen ergeben sich aus der Berechnung der Mittel, die Messung ist nur bis auf 1° genau auszuführen.

80 dieses decarburirten Gases von circa 21° mit 20 ölbildendem Gas gab 39°, berechnet 38,8°.

70 desselben mit 30 ölbildendem Gas gab 48°, berechnet 47,7° u. s. w.

Mischungen von ölbildendem Gas mit Wasserstoffgas gaben keine grosse Schärfe, z. B.:

	Gefunden.	Berechnet.
80 Wasserstoffgas mit 20 ölbild. Gas	24°	22°
75 „ „ 25 „ „	28,5°	27,5°
70 „ „ 30 „ „	36,4°	33° u. s. w.

Im Allgemeinen zeigt sich, dass diese Gemenge im Verhältniss zu viel Sauerstoff zur Verbrennung von Wasserstoff verbrauchten, wodurch die Proportionalität gestört wird.

Von besonderem Interesse sind die Versuche, welche ich mit Sumpfgas angestellt habe. Decarburirtes Gas, ein wenig leuchtendes Gemenge von Sumpfgas mit Wasserstoffgas u. s. w. braucht mehr Luft zur völligen Zerstörung seiner Leuchtkraft als ein Gemenge von ölbildendem Gas mit Wasserstoffgas von gleicher Leuchtkraft. Ein solches Gas zeigte z. B. 22°. Diess würde einer Mischung von Wasserstoff mit 18 p.C. ölbildendem Gas entsprechen, aber sein Leuchtvermögen ergab sich bei photometrischer Prüfung viel geringer als das der letzteren Mischung.

Reines Sumpfgas durch Erhitzen von essigsaurem Natron mit Kalk erhalten brennt im Gasprüfer mit einer Flamme die nicht scharf begrenzt ist, und an welcher nach dem Aufdrehen des Spaltes das Verschwinden des letzten Scheines über dem kaum erkennbaren inneren Kegel nur schwierig zu beobachten ist. Das gefundene Mittel vieler Beobachtungen ergab 26°. Diess würde einer Mengung von circa 20 p.C. ölbildendem Gas im Gemenge mit Wasserstoff entsprechen. Allein die Leuchtkraft eines Gemenges von 20 ölbildendem Gas mit 80 Wasserstoff ist meinen Versuchen zufolge mindestens 13 Mal grösser als die des Sumpfgases, obwohl letzteres die procentische Zusammensetzung eines Gemenges aus gleichen Raumtheilen Wasserstoff und ölbildendem Gas besitzt.

Leuchtgas mit Sumpfgas gemengt gab Resultate, welche den aus der Zusammensetzung zu berechnenden entsprechen, z. B.:

	Gefunden.	Berechnet.
90 Leuchtgas von 35° mit 10 Sumpfgas	34,1	34
80 „ „ 39° „ 20 „	38	37

Aus diesen Versuchen ergiebt sich die Unmöglichkeit die Leuchtwerthe verschiedener Gase, welche der Gasprüfer angiebt, in Procenten an ölbildendem Gas auszudrücken, denn 100 Sumpfgas würden dem Prüfer zufolge entsprechen 22 ölbildendem Gas, demnach 30 p.C. desselben in einem Leuchtgase als 6,5 p.C. ölbildendes Gas berechnet werden, während ihre Leuchtkraft nur = 0,5 ölbildendem Gas ist.

Der Gasprüfer kann hiernach nur dazu dienen, die relativen Werthe verschiedener Leuchtgase zu bestimmen. Auch hierbei veranlasst das Sumpfgas einen Fehler, derselbe kann aber jedenfalls, wie sich leicht darthun lässt, nur sehr gering sein.

Vergleicht man die nach zuverlässigen Methoden ausgeführten Analysen von Leuchtgasen aus Steinkohle, so findet man, dass die Gehalte derselben an Sumpfgas zwischen 35 p.C. und 45 p.C. schwanken. Im Mittel aus Frankland's*) zahlreichen Analysen von Leuchtgasen aus den verschiedensten englischen Steinkohlen**) (abgesehen von den Wassergasen), ferner aus Landolt's Analysen des Heidelberger Gases***), so wie aus Wunder's Analysen des Chemnitzer Gases, im Mittel demnach aus Analysen, welche Gase der verschiedensten Qualität von den vorzüglichsten bis zu sehr geringhaltigen umfassen, so ergiebt sich ein durchschnittlicher Gehalt von 40 p.C.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 1.

**) Gas aus Bogheadkohle ausgenommen, das für sich nicht wohl anwendbar ist.

***) Ueber die chemischen Vorgänge in der Flamme des Leuchtgases, Habilitationsschrift etc. Breslau 1856.

Sumpfgas im Steinkohlengase*). Nimmt man nun einen Gehalt von 40 p.C. als den normalen an, so kann der Fehler in der Werthsbestimmung eines Leuchtgases, der durch einen grösseren oder - geringeren Gehalt desselben an Sumpfgas herbeigeführt wird, nicht bedeutend sein. Enthielte z. B. ein Gas 50 p.C. Sumpfgas, also 10 p.C. mehr als angenommen wird, so würde diess etwas über 2° zu viel am Gasprüfer geben und umgekehrt. Das von Frankland analysirte Gas aus Peltonkohle, z. B. mit dem niedrigen Gehalt von 32,9 p.C. Sumpfgas, würde um etwas über 1° zu gering am Gasprüfer erscheinen. Nur an schweren Kohlenwasserstoffen sehr reiche bei niederer Temperatur dargestellte Gase werden einen den angenommenen Durchschnitt übersteigenden Gehalt an Sumpfgas enthalten können, und in diesem Falle um etwas zu hochgrädig am Gasprüfer erscheinen. Die geringhaltigen, bei sehr hoher Temperatur erzeugten, an Wasserstoff reichen Gase dagegen, insofern sie unter 40 p.C. Sumpfgas enthalten, würden etwas zu geringen Gehalt am Prüfer zeigen, wenn nicht dieser Fehler durch den oben angegebenen Umstand aufgehoben und wahrscheinlich überwogen würde, dass wasserstoffreiche Flammen etwas mehr Luft fordern als ihren Gehalten an Kohlenwasserstoffen entspricht.

Für Wassergase und Holzgas, welche weniger Sumpfgas als die gewöhnlichen Steinkohlengase enthalten, wird die Scala des Gasprüfers etwas modificirt oder es werden die Angaben desselben zufolge des Durchschnitts der Analysen beider Arten von Gas reducirt werden müssen, weil sie am Gasprüfer im Vergleich mit gewöhnlichem Kohlengas um einige Grade zu geringhaltig erscheinen würden.

---

*) Die Analysen von Verver *(L'éclairage au gaz à l'eau à Narbonne etc. Liège 1859)* geben zwar Gehalte von 54—57 p.C. Sumpfgas an, *selbst bei Wassergasen,* es lässt sich aber kaum bezweifeln, dass diese hohen Gehalte in den angewendeten Methoden der Analyse, namentlich in der Art, wie das Kohlenoxydgas durch ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür bestimmt wurde, ihren Grund haben. Ebenso habe ich geglaubt von den älteren nach unvollkommenen Methoden ausgeführten Analysen Henry's absehen zu müssen.

Bei Versuchen mit Kohlenoxyd und Stickgas, um keines der mitwirkenden Elemente ausser Acht zu lassen, habe ich gefunden, dass beide auf die Resultate ohne Einfluss sind. Die Flamme eines Gemenges aus 70 Vol. Stickgas mit 30 Vol. ölbildendem Gas ist sehr scharf begrenzt und zu genauer Einstellung der Höhe besonders geeignet. Beim Oeffnen des Schlitzes bildet sie einen schönen inneren Kegel, dessen leuchtende Spitze genau bei 25° Spaltöffnung verschwindet. Ich empfehle diese Mischung zur Bestimmung eines festen Punktes der Scala und zur Prüfung eines Gasprüfers auf die Uebereinstimmung mit meinem Originale.

Aus einer Reihe von Versuchen, welche in meiner grösseren Abhandlung über den Gasprüfer mitgetheilt werden sollen, hat sich ergeben, dass die Höhe der Flamme ein hinreichend genaues Maass des Consums für das zu prüfende Gas ist, mindestens bei Leuchtgasen, deren Grädigkeit zwischen 30 und 50° liegt. Die Differenzen, welche durch die verschiedene Ausflussgeschwindigkeit verschieden schwerer Gase bedingt sind, werden, wie es scheint, bei den gewählten Dimensionen des Apparates durch anderweite Umstände vollständig compensirt, wie schon die oben mitgetheilten Zahlen beweisen. Bei Gasen von ungewöhnlicher Zusammensetzung wird die Anwendung einer kleinen Gasuhr, um das Consum des Gases zu bestimmen, von Nutzen sein können.

In meiner grösseren Abhandlung werde ich Einiges über das Verhältniss der Angaben des Gasprüfers zu photometrischen Bestimmungen mittheilen. Ich habe diesen Gegenstand nicht so weit erledigen können als ich wünschte, indem hierbei in Bezug auf Wahl und Abänderung der Brennervorrichtungen, die wissenschaftliche Untersuchung mit der Mechanik Hand in Hand gehen muss. Einige Versuchsreihen haben aber genügend nachgewiesen, dass die Angaben des Gasprüfers den Lichtstärken, welche das geprüfte Gas bei richtiger Wahl des Brenners entwickelt, vollkommen entsprechend sind. So ergab ein

Gas aus Zwickauer Kohle in der ersten, zweiten und dritten Stunde die Lichtstärken:

18,3 : 16,9 : 12.

Ein Prüfer (mit engerem Spalt als der jetzt gewählte) gab das Verhältniss dieser Gase zu einander:

62 : 56,3 : 40.

Die nach der ersten Stunde für die beiden letzten aus der Lichtstärke berechneten würden sein:

62 : 57 : 40,6.

Endlich will ich als Beispiele einiger Gasprüfungen folgende mittheilen:

Dresden, am 14. März 1860, gemeinschaftlich mit Herrn Prof. Stein zum Theil von diesem selbst, im Laboratorio der königl. polytechnischen Schule bestimmt:

33,3°, 34°, 34°, 34° = 34°.

Riesa, Gas des Bahnhofes:

43°, 42,5°, 42,5°, 42° = 42,5°.

Chemnitz, den 16. März, mit Herrn Dr. Wunder im Laboratorio der königl. Gewerbschule bestimmt:

32°, 32°, 32°, 31⅔° = 32°.

(Das Gas wurde vergleichweise auch photometrisch geprüft. Es ergab aus einem Argandbrenner mit 32 Löchern brennend bei 6¼ C.-F. sächs. (= 5 C.-F. engl.) stündlichem Consum mit der 44 Mm. hohen Flamme einer englischen Normalkerze verglichen 16½ Lichtstärken.)

Leipzig. Mittel der Beobachtungen vom 8. Februar bis 9. März 35°.

Mittel der Beobachtungen vom 17. März bis 18. April 37°.

Den 23. April 35°, 35°, 35°.

„ 27. „ 35°, 35°, 35°.

Bei Anfertigung mehrerer Exemplare des Gasprüfers hat sich ergeben, dass es unmöglich ist, den Spalten zweier Instrumente ganz gleiche Weite zu geben. Ich habe desshalb von Angabe eines Maasses der Weite des Spaltes absehen müssen. Um die Scalen verschiedener Apparate übereinstimmend herzustellen, muss entweder mittelst eines Gas-

gemisches, welches eine recht genaue Beobachtung zulässt, wie ich ein solches oben angegeben, ein Punkt der Scala fixirt und von diesem aus die Theilung bewirkt oder es muss jedes Exemplar mit einem Normalinstrumente unter Anwendung des gleichen Leuchtgases verglichen und dadurch ein fester Punkt für die Scala gewonnen werden. So sind die mit meinem Originale übereinstimmenden Instrumente hergestellt, welche die Herren Hugershoff, Mechanikus hier, und Blochmann in Dresden liefern.

XXVII.
Notizen.

1) *Zu den Eigenschaften des Aluminiums.*

Die Indifferenz des dichten geschmolzenen Aluminiums gegen gewisse chemische Agentien erstreckt sich nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 249) nicht auch auf das in Gestalt von Blattform ausgeschlagene Metall. Dasselbe wird neuerdings von Degousse in eben so dünnen Blättern wie das Blattgold angefertigt und in diesem Zustand zeigt es in der Spiritusflamme ein schnelles glänzendes Abbrennen und in kochendem Wasser oxydirt es sich unter Wasserstoffentwickelung nach und nach vollständig. Daraus erklären sich die älteren widersprechenden Angaben über die Wasserzersetzungsfähigkeit des Alumins.

---

2) *Titan-Aluminium-Silicium.*

In der Absicht, Titan krystallisirt zu erhalten, schmolz Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 248) 1 Theil Titansäure mit 3 Th. Kryolith, ½ Th. Aluminium und 3 Th. eines Gemenges aus gleichen Aequivalenten Kochsalz und Chlorkalium bei Silberschmelzhitze zusammen.

Die bläuliche und schwarze Schlacke enthielt das Aluminium als blättrigen Regulus, der beim Behandeln mit Natronlauge eine Menge tombackfarbiger, glänzender Krystallblätter hinterliess, welche in verdünnter Salzsäure farblos wurden. Dieselben bestanden aus Alumin, Titan und Silicium, waren hell stahlfarbig, von 3,3 spec. Gew. (Geuther), unschmelzbar vor dem Löthrohr und liefen beim Glühen zuerst gelb, dann stahlblau an. In Chlorgas verbrannten sie mit Glanz, in Salzsäure lösten sie sich langsam unter Bildung von Siliciumoxyd und Wasserstoff; die violette Lösung wird durch Alkalien schwarzbraun gefällt und der Niederschlag wird blau zuletzt weiss.

Bewerkstelligt man die Schmelzung obiger Gemengtheile bei stärkerer Hitze, so bildet sich eine an Silicium reichere silberweisse Verbindung von 2,7 spec. Gew.

---

3) *Vortheilhafte Darstellung der Milchsäure.*

Die Methode Bensch's zur Gewinnung der Milchsäure findet Lautemann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 242) zweckmässig dahin abzuändern, dass er statt der Schlemmkreide Zinkweiss anwendet und ungefähr $\frac{1}{3}$ Wasser mehr hinzufügt. Bei 40—45° C. geht dann die Gährung der Materialien schnell und leicht vor sich und das milchsaure Zinkoxyd setzt sich in schönen Krystallkrusten an die Wand des Gefässes. Durch Aufkochen des ganzen Gefässinhalts, Coliren, Eindampfen und nochmaliges Filtriren der heissen Flüssigkeit erhält man das Zinksalz so rein, dass es nur einmaligen Umkrystallisirens bedarf.

Wird das Zinksalz in Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat im Wasserbad verdampft, so gesteht die Masse bei gewisser Concentration zu einem Krystallmagma von Mannit, den man leicht durch Lösen in möglichst wenig Wasser und Schütteln mit Aether wegschaffen kann. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten reine Milchsäure.

XXVIII.

Fortsetzung der Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes.

Von

Prof. C. F. Schönbein in Basel.

(Aus d. gel. Anzeigen d. königl. bayer. Gesellsch. d. Wissensch. No. 53—56.)

I.

Ueber das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes zur Chromsäure.

Einige Ungewöhnlichkeiten, welche ich neulich bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf die gelöste Chromsäure wahrnahm, haben mich veranlasst, das Verhalten dieser beiden Sauerstoffverbindungen zu einander einer nochmaligen Prüfung zu unterwerfen, und es führte diese Arbeit zur Ermittelung von Thatsachen, die neu und nicht ganz uninteressant sind, wie sie auch einige meiner früheren Angaben über diesen Gegenstand theils berichtigen, theils ergänzen.

Tröpfelt man wässriges HO_2, vollkommen frei von jeder Spur irgend einer ungebundenen Säure zu verdünnter Chromsäurelösung, welche etwa 1 p.C. CrO_3 und ebenfalls keine andere freie Säure z. B. SO_3 enthält, so färbt sich dieselbe erst schmutzig grün und bei Anwesenheit einer gehörigen Menge von HO_2 bis zur Undurchsichtigkeit tief violett, aber durchaus nicht blau, wie diess gewöhnlich angegeben wird. Kaum ist dieses gefärbte Gemisch entstanden, so beginnt aus ihm eine merkliche Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases statt zu finden, und wird die Flüssigkeit allmählich wieder gelb, ohne jedoch gänzlich die ursprüngliche Färbung der reinen Chromsäurelösung anzunehmen. Besagte Flüssigkeit, jetzt mehr bräunlich- als röthlich-gelb aussehend, verhält sich ganz so wie eine Lösung von Chromoxyd in wässriger Chrom-

säure, welche sich bei weiterem Zufügen von HO_2 weder grün noch violett färbt, wohl aber unter fortgehender Entwickelung von O sich stark trübt. Hat man ein gegebenes Quantum gelöster Chromsäure mit einer hinreichenden Menge von HO_2 behandelt, d. h. so lange bis Letzteres nicht mehr merklich zersetzt wird, so erscheint die Flüssigkeit vollkommen entfärbt, zum Beweise, dass in ihr weder Chromsäure, noch lösliches chromsaures Chromoxyd mehr enthalten ist. Bei dieser Veränderung der Chromsäurelösung scheidet sich aus ihr allmählich ein fein zertheiltes gelbes Pulver ab, welches durch Glühen in eine dunkelgrüne Materie d. h. in Chromoxyd verwandelt wird.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das Wasserstoffsuperoxyd schon für sich allein im Stande ist, reducirend auf die gelöste Chromsäure einzuwirken. Es entsteht in Folge dieser Reaction Chromoxyd, welches mit der noch vorhandenen unzersetzten Säure anfänglich das bekannte lösliche chromsaure Chromoxyd bildet, und wird bei fortgehender Einwirkung von HO_2 auf diese Lösung weitere Chromsäure reducirt, in Folge dessen endlich eine in Wasser unlösliche Verbindung von CrO_3 und Cr_2O_3 entsteht, gegen welche HO_2 gleichgiltig sich verhält, und die das vorhin erwähnte gelbe Pulver ist.

Meine früheren Versuche haben dargethan, dass die Uebermangansäure durch HO_2 zu Manganoxyd, bei Anwesenheit von freier SO_3, NO_5 u. s. w. selbst bis zum Oxydul reducirt wird, und obige Angaben zeigen, dass das Wasserstoffsuperoxyd auch zur Chromsäure wie zur Uebermangansäure sich verhält, d. h. dass wie HO_2 und Mn_2O_7, so auch HO_2 und CrO_3 sich gegenseitig zu reduciren vermögen, ohne hierfür der Beihülfe einer anderen kräftigen Säure zu bedürfen.

Wäre das Chromoxyd und Manganoxydul in Wasser löslich, oder gäbe es keine unlösliche gegen HO_2 gleichgiltige Verbindung von CrO_3 mit Cr_2O_3 und MnO mit MnO_2, so würde ohne Zweifel die gelöste Chrom- und Uebermangansäure durch HO_2 allein schon zu Chromoxyd und Manganoxydul reducirt werden. Da diess aber nicht

der Fall ist, so wird eine so weit gehende Reduction der beiden Metallsäuren nur dann stattfinden können, wenn man ihnen andere Säuren beimischt, in welchen Cr_2O_3 und MnO löslich sind. Der Hauptunterschied zwischen dem Verhalten der Chromsäure und Uebermangansäure zum Wasserstoffsuperoxyd besteht darin, dass die gegenseitige Katalyse von HO_2 und Mn_2O_7 ungleich rascher als diejenige von HO_2 und CrO_3 erfolgt und die Uebermangansäure selbst dann noch zu Oxyd reducirt wird, wenn sie an Kali gebunden ist, während das einfach-chromsaure Kali gegen HO_2 vollkommen gleichgiltig sich verhält, nicht so jedoch das gelöste Bichromat, von welchem ein Aequivalent Säure in der vorhin angegebenen Weise reducirt wird.

Ich darf nicht unterlassen, hier noch der Wirkung zu gedenken, welche die wässrigen Lösungen vieler unorganischen und auch einiger organischen Säuren, z. B. der Schwefel-, Salpeter-, Salz-, Essig-, Ameisensäure u. s. w. auf die violette Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und gelöster Chromsäure hervorbringen.

Um die fragliche Wirkung recht augenfällig zu machen, wende man eine Chromsäurelösung an, die nur etwa $\frac{1}{500}$ CrO_3 enthält, und füge derselben so lange HO_2 zu, bis das Gemisch eine violette Färbung angenommen. Führt man nun ein mit stark verdünnter Schwefelsäure u. s. w. benetztes Glasstäbchen in die violette Flüssigkeit ein, so wird dieselbe sofort tief lasurblau, welche Färbung wieder augenblicklich in die violette übergeht, sobald man in das blaue Gemisch ein mit verdünnter Kali- oder Ammoniaklösung behaftetes Stäbchen taucht, um natürlich bei Säurezusatz abermals in die blaue übergeführt zu werden.

Kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass die violette wie die lasurblaue Flüssigkeit, sich selbst überlassen, diese ihre Färbung verliert, rascher oder langsamer, je nachdem die Temperatur des Gemisches höher oder niedriger ist, was selbstverständlich von der gegenseitigen Zersetzung von CrO_3 und HO_2 herrührt, welche erwähntermaassen unter diesen Umständen stattfindet.

Worauf die angegebene durch Säuren bewerkstelligte Ueberführung der violetten in die lasurblaue Färbung beruht, weiss ich nicht anzugeben; es erklärt sich aber aus dieser Säurewirkung die Thatsache, dass die gewöhnliche Chromsäurelösung durch HO_2 gebläut wird, weil nämlich besagte Säure in Folge ihrer Bereitungsweise (mittelst SO_3 und $KO,2CrO_3$) in der Regel noch Schwefelsäure enthält. Man begreift desshalb auch leicht, dass die mit solcher Chromsäure und HO_2 erhaltene lasurblaue Flüssigkeit sich violett färbt, wenn nur die darin enthaltene Schwefelsäure durch Kali u. s. w. gebunden wird. Es darf bei diesem Anlasse wohl auch noch erwähnt werden, dass die besagte violette und lasurblaue Flüssigkeit, jene für Säuren, diese für Alkalien, wenigstens eben so empfindlich ist, als die blaue und geröthete Lakmustinctur für die gleichen Substanzen; begreiflich währt aber diese Empfindlichkeit nur so lange, als in der Flüssigkeit Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist.

Eben so ist es der besagten Säurewirkung beizumessen, dass Wasser, welches z. B. nur $\frac{1}{10000}$ HO_2, zu gleicher Zeit aber auch einige freie SO_3 u. s. w. enthält, die verdünnte Chromsäurelösung noch deutlich bläut, während ein an HO_2 gleich reiches aber völlig säurefreies Wasser diese Färbung nicht verursacht, falls die angewendete gelöste Chromsäure ebenfalls keine SO_3 u. s. w. enthält. Ein säurefreies Wasser kann daher an HO_2 so arm sein, dass es, mit reiner stark verdünnter Chromsäurelösung vermischt, auch nicht im Mindesten mehr violett sich färbt, d. h. völlig farbelos bleibt, dennoch aber bei Zusatz von SO_3 u. s. w. eine noch deutliche lasurblaue Färbung annimmt. In meiner Abhandlung „Ueber die empfindlichsten Reagentien auf Wasserstoffsuperoxyd" habe ich bereits darauf aufmerksam gemacht, dass die Empfindlichkeit der Chromsäure gegen HO_2 durch die Anwesenheit freier Säuren merklich gesteigert werde, was sich nun aus den oben gemachten Angaben leicht begreift. In dem eben erwähnten Aufsatz ist von mir des Ferneren bemerkt worden, dass Aether, auch wenn er verhältnissmässig nur kleine Mengen Wasserstoffsuperoxydes enthalte, mit wenig

Chromsäurelösung geschüttelt, noch merklich stark lasurblau sich färbe. Seither habe ich gefunden, dass diese Färbung nicht eintritt, falls der HO_2-haltige Aether völlig säurefrei ist und die angewendete Chromsäurelösung ebenfalls keine Spur einer anderen Säure enthält, zugleich aber einen gewissen Grad von Verdünnung hat. Eine Lösung z. B. von $\frac{1}{1000}$ CrO_3-Gehalt mit HO_2-haltigem Aether geschüttelt, färbt diese nicht blau, thut diess aber sofort in augenfälligster Weise beim Zufügen kleiner Mengen verdünnter Schwefel-, Essig-, Ameisensäure u. s. w. Ist die Chromsäurelösung stärker, enthält sie z. B. 1 p.C. Säure, so wird dieselbe den gleichen HO_2-haltigen Aether bläuen. Warum das Gemisch einer verdünnteren Chromsäurelösung und HO_2, auch wenn es schon merklich stark violett gefärbt erscheint, den damit geschüttelten Aether nicht bläut, und diess nur bei Anwesenheit von SO_3 u. s. w. thut, wüsste ich ebenfalls nicht zu sagen. Die merkwürdige Thatsache, dass in reinstem Aether, unter Lichteinfluss mit O in Berührung gesetzt, allmählich HO_2 sich bilde und ein solcher Aether desshalb beim Schütteln mit Chromsäurelösung sich lasurblau färbe, ist von mir unlängst mitgetheilt worden, und ich muss nur bei diesem Anlasse zur Vervollständigung jener Angaben noch beifügen, dass bei Anwendung einer stark verdünnten und vollkommen reinen Chromsäurelösung besagte Färbung nur dann eintritt, wenn in solchem Aether gleichzeitig auch noch eine merkliche Menge freier Säure (Ameisensäure) sich gebildet hat. Ist diese nur spurenweise vorhanden und überdiess noch die Menge des im Aether anwesenden HO_2 sehr klein, so bleibt derselbe beim Schütteln mit gelöster Chromsäure farblos, bläut sich jedoch bei Zusatz von wenig Essig- oder Ameisensäure u. s. w. noch merklich stark, falls die Menge des vorhandenen HO_2 nicht gar zu winzig ist. Ich besitze in diesem Augenblicke Aether, der seit wenigen Monaten mit O in Berührung steht und mit reiner Chromsäurelösung sich durchaus nicht bläut, diess aber unter den vorhin erwähnten Bedingungen sofort thut. Besagter Aether enthält nun zwar schon Spuren von freier Säure,

aber so schwache, dass in ihm das blaue Lakmuspapier einige Zeit verweilen muss, um sich noch merklich zu röthen.

Wird Aether, mittelst SO_3-haltiger Chromsäurelösung und HO_2 tief lasurblau gefärbt, mit dem gleichen Volumen reinen Wassers auch noch so lange geschüttelt, so bleibt dasselbe ungefärbt, enthält es aber nur sehr kleine Mengen freien Kalis, Natrons oder Ammoniaks, d. h. hiervon so wenig, dass dadurch die Chromsäure nicht gebunden wird, so färbt sich solches im blauen Aether enthaltene Wasser beim Schütteln mit dem Aether rasch violett, während letzterer vollkommen farblos wird und vom violetten Wasser getrennt, durch Säuren sich nicht wieder bläuen lässt. Kaum ist nöthig zu sagen, dass die violette Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure u. s. w. augenblicklich lasurblau gefärbt wird. Schüttelt man den Aether mit diesem Wasser zusammen, so färbt er sich wieder lasurblau, während das Wasser farblos wird, so dass man nach Belieben die eine Flüssigkeit auf Kosten der anderen färben oder entfärben kann.

Obwohl ich über alle diese Erscheinungen noch keine Rechenschaft zu geben vermag, so will ich mir schliesslich doch erlauben, darüber einige Bemerkungen zu machen. Da obigen Angaben gemäss das farblose Wasserstoffsuperoxyd mit der röthlich-gelben Chromsäurelösung ein violettes Gemisch bildet, so lässt dieser Farbenwechsel vermuthen, dass HO_2 und CrO_3 eine chemische Verbindung mit einander eingehen, von welcher die violette Färbung herrührt, welche Verbindung aber bei gewöhnlicher Temperatur nur einen kurzen Bestand haben kann, weil unter diesen Umständen das Wasserstoffsuperoxyd sofort beginnt, auf die mit ihm vergesellschaftete Chromsäure reducirend einzuwirken, in Folge dessen sowohl HO_2 zersetzt als auch ein Theil CrO_3 in Oxyd verwandelt wird. Vom Wasserstoffsuperoxyd hat uns schon Thenard gezeigt, dass es auch noch mit anderen Säuren eine Art von chemischer Verbindung einzugehen vermag, wie aus der Thatsache erhellt, dass HO_2 z. B. mit Salpetersäure, Salzsäure u. s. w. vermischt, viel weniger leicht als das säurefreie

Superoxyd sich zersetzt. Nach meinen Erfahrungen kann wässriges und z. B. durch SO_3 angesäuertes HO_2 eine Stunde lang im Sieden erhalten werden, und immer lässt sich mit Hülfe der neulich von mir bezeichneten Reagenzien noch die Anwesenheit von einigem Superoxyd in der Flüssigkeit nachweisen. Es ist unlängst gezeigt worden, dass solche Säuren die oxydirende Wirkung von HO_2 auf das Jodkalium merklich schwächen und das Superoxyd verhindern, aus einem Gemisch gelösten Kaliumeisencyanides und Eisenoxydsalzes Berlinerblau niederzuschlagen. Auch habe ich neulich erwähnt, dass beim Schütteln SO_2-haltigen Wassers mit Bleiamalgam u. s. w. und gewöhnlichem Sauerstoff HO_2 rascher und reichlicher sich bilde als diess in dem Fall geschieht, wo nur reines Wasser angewendet wird. Alle diese Thatsachen sprechen nach meinem Dafürhalten zu Gunsten der Annahme, dass die erwähnten Säuren mit HO_2 kein blosses Gemenge, sondern eine Art von chemischer Verbindung bilden.

Ob nun die lasurblaue Flüssigkeit, welche bei Zusatz von SO_3 u. s. w. aus dem violetten chromsauren Wasserstoffsuperoxyd entsteht, eine Drillingsverbindung von HO_2, CrO_3 und SO_3 u. s. w. oder eine anders zusammengesetzte Materie enthalte, ist bei dem dermaligen Stande unseres chemischen Wissens schwer zu sagen und auch kaum möglich zu ermitteln, weil die fragliche blaue Verbindung unmittelbar nach ihrem Entstehen anfängt, in Chromoxydsalz, Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff sich umzusetzen. Vom Aether aufgenommen, zeigt sie allerdings eine grössere Beständigkeit, allein auch unter diesen Umständen hört deren Zersetzung nicht auf, wie schon aus der allmählichen Entbläuung des Aethers hervorgeht.

Aber trotz ihres kurzen Bestandes bietet für mich die violette wie die lasurblaue Verbindung ein eigenthümlichwissenschaftliches Interesse dadurch dar, dass in der einen und der andern die drei von mir angenommenen Sauerstoffarten: O, ⊕ und ⊖ gleichzeitig vorhanden sind, O und ⊕ im Wasserstoffsuperoxyd (HO + ⊕) und O und ⊖ in der Chromsäure $\left(\frac{Cr_2O_3 + 3\ominus}{2}\right)$. Nach meinen Beoq-

achtungen zersetzt sich die violette und lasurblaue Verbindung merklich langsamer bei niedriger — als bei höherer Temperatur, wie ich auch bemerkt habe, dass unter sonst gleichen Umständen die Zersetzung der lasurblauen Flüssigkeit verschieden schnell erfolgt, je nach der Natur der darin enthaltenen Säure. So z. B. entfärbt sich die SO_3-haltige Verbindung ungleich rascher, als diejenige, welche Essigsäure enthält. Was die letztere betrifft, so wird sie, wenn auch noch so tief lasurblau gefärbt, in der Siedhitze nach wenigen Secunden farblos werden, bei gewöhnlicher Temperatur erst nach einer halben Stunde und in einem Kältegemisch von Salzsäure und Schnee gehalten, worin natürlich die Flüssigkeit zu einem blauen Eise erstarrt, scheint sie keine merkliche Veränderung zu erleiden, wie aus der Beständigkeit der blauen Färbung des Eises zu schliessen ist.

Es scheint somit hieraus zu erhellen, dass es Verbindungen gebe, welche neben einander ⊕ und ⊖ enthalten und dennoch unter gegebenen Umständen beständig sein können; es ist indessen leicht einzusehen, dass durch ihren ⊕- und ⊖-Gehalt derartige Materien den Keim ihrer Zersetzbarkeit in sich selbst trügen und deren wirkliche Zersetzung eintreten müsste, sobald diese entgegengesetzt thätigen Sauerstoffarten den Widerstand zu überwinden vermöchten, welcher ihrem Bestreben, sich zu O auszugleichen, entgegen wirkt.

Diess geschieht bei der Erwärmung unseres erstarrten chromessigsauren Wasserstoffsuperoxydes, welche Verbindung, einmal flüssig geworden, in Chromoxydacetat, Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff desshalb zerfällt, weil unter diesen Umständen das ⊕ von HO_2 und das ⊖ der Chromsäure die zu ihrer Ausgleichung nöthige Beweglichkeit erlangt haben.

Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass es noch andere ⊕- und ⊖-haltige Verbindungen giebt, welche sich bezüglich ihrer Zersetzung so wie das chromessigsaure HO_2 verhalten, und bin überhaupt schon lange der Ansicht: manche der durch Wärme verursachten chemischen Zersetzungen beruhen zunächst darauf, dass unter dem

Einflusse dieses Agens die elementaren Bestandtheile zusammengesetzter Materien allotrope Zustandsveränderungen erleiden, in Folge deren solche Elemente zu einander in Beziehungen treten müssten, wesentlich verschieden von denjenigen, in welchen sie vor ihrer Erwärmung zu einander gestanden. Man begreift aber leicht, dass irgend welche Verbindung, deren Elemente eine solche Veränderung, sei es durch die Wärme, sei es durch ein anderes Agens erführen, nicht mehr fortfahren könnte, als solche zu bestehen, dass sie sich entweder um- oder zersetzen müsste.

Bei der tiefen Unwissenheit, in welcher wir dermalen noch über die nächste Ursache der meisten durch die Wärme verursachten Zersetzungen uns befinden, muss es dem wissenschaftlichen Chemiker höchst erwünscht sein, neue theoretische Gesichts- und thatsächliche Anhaltspunkte für seine Forschungen auf diesem noch so dunkeln Gebiete der Chemie zu gewinnen, wesshalb auch jede Ansicht und namentlich jede neue Thatsache, welche auch nur entfernt verspricht, einiges Licht auf dieses Dunkel zu werfen, seine Aufmerksamkeit verdient. Niemand wird heute wohl mehr in Abrede stellen wollen, dass die allotropen Zustände der Elemente einen grossen Einfluss auf ihr chemisches Verhalten ausüben, und ich will es bei diesem Anlasse nicht verhehlen, dass die neuesten Ergebnisse meiner Untersuchungen über den Sauerstoff mich in meiner schon alten Ansicht aufs Neue bestärkt haben: der nächste grosse Fortschritt der theoretischen Chemie werde in der Erweiterung unserer Einsicht in den Zusammenhang der Allotropie mit den beiden Hauptreihen der chemischen Erscheinungen: der Verbindung und Zersetzung bestehen. Möglich, dass diese Ansicht eine irrige ist, da sie mir aber schon lange als Hauptleiterin bei meinen Untersuchungen dient und diese, wie ich glaube, nicht ganz unfruchtbar für die Wissenschaft geblieben sind, so wird man es mir nicht verübeln können, wenn ich auch bei meinen künftigen Forschungen von ihr mich führen lassen werde.

II.

Ueber die langsame Oxydation organischer Materien, scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligt.

Die Zahl der organischen Substanzen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff in Berührung gesetzt, eine Oxydation erleiden und desshalb in ihrem chemischen Bestande wesentlich verändert werden, ist bekanntlich eine nicht kleine. Manche dieser Materien sind schon ohne fremde stoffliche Beihülfe der Sauerstoffaufnahme fähig, während andere hierzu noch der Mitwirkung gewichtiger Agentien und viele namentlich derjenigen des Wassers bedürfen.

So lange wir nichts von den verschiedenen chemischen Zuständen kannten, in welche der Sauerstoff zu treten vermag, durfte man wohl annehmen, dass dieses Element, ohne vorher irgend welche Veränderung zu erleiden, chemische Verbindungen mit anderen Körpern eingehe und konnte von einer Kenntniss der Vorgänge, welche bei dem langsamen Oxydationsprocesse stattfinden, unmöglich die Rede sein. Seitdem wir aber wissen, dass bei der langsamen Oxydation mancher einfacher Stoffe: des Phosphors und einer nicht kleinen Zahl metallischer Körper mit Bezug auf den Sauerstoff Vorgänge der unerwartetsten Art Platz greifen, ist es für mich in hohem Grade wahrscheinlich geworden, dass auch die langsame Oxydation zusammengesetzter, namentlich organischer Materien wie diejenige der Elemente bewerkstelligt werde.

Die angedeuteten Thatsachen enthalten daher eine starke Aufforderung an die wissenschaftlichen Chemiker, das Verhalten des gewöhnlichen Sauerstoffes zu organischen Substanzen einer neuen Prüfung zu unterwerfen, welche meines Bedünkens zu ihrem Ausgangspunkte diejenigen Ergebnisse nehmen muss, zu welchen wir in neuester Zeit über die verschiedenen chemischen Zustände des Sauerstoffes gelangt sind. Ich habe mir vorgenommen, diesem Gegenstand in nächster Zeit meine ganze Aufmerksamkeit zuzuwenden, und jetzt schon will ich einige Thatsachen zur Sprache bringen, welche mir mit

demselben in engster Verknüpfung zu stehen scheinen. Sie beziehen sich auf solche organische Substanzen, die ohne Mithülfe einer anderen Materie schon bei niedrigen Temperaturen durch gewöhnlichen Sauerstoff oxydirt werden.

Terpentinöl. Von dieser Flüssigkeit ist längst bekannt, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoffgas verschluckt, dadurch allmählich in Harz, Ameisensäure u. s. w. sich verwandelnd, und meine Versuche haben gezeigt, dass besagte Gasaufnahme im Sonnenlicht ungleich rascher als in der Dunkelheit erfolgt. Ueberdiess fand ich schon vor zehn Jahren, dass unter den erwähnten Umständen nicht aller vom Oele verschluckte Sauerstoff zur Bildung von Harz u. s. w. verwendet werde, sondern ein Theil desselben im Oel aufgespeichert bleibe in der Weise, dass er sich von dieser Flüssigkeit wieder abtrennen und auf andere oxydirbaren Materien: schweflige Säure, Eisenoxydulsalze, gelösten Indigo u. s. w. leicht übertragen lässt. Später wurde von mir nachgewiesen, dass dieser übertragbare Sauerstoff im ⊕-Zustande sich befinde oder das sogenannte ozonisirte Terpentinöl ein Antozonid sei, vergleichbar den Superoxyden des Wasserstoffes und der alkalischen Metalle (man sehe meine Abhandlung „Ueber den chemischen Zustand des im ozonisirten Terpentinöl enthaltenen Sauerstoffes").

Zieht man nun die Thatsache in Betracht, dass ⊕ als solches mit dem Terpentinöle vergesellschaftet sein kann; erwägen wir, dass ⊖ dagegen von diesem Oele gierigst aufgenommen und sofort zur Bildung von Harz u. s. w. verbraucht wird; berücksichtigen wir noch, dass in eben demselben Verhältniss, in welchem das mit neutralem Sauerstoff in Berührung stehende Oel mit ⊕ sich beladet, auch die Menge des darin gebildeten Harzes und anderer Oxydationserzeugnisse sich vermehrt und erinnern wir uns endlich des typischen Vorganges, welcher bei der langsamen Oxydation des Phosphors stattfindet und in der chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes besteht, so müssen wir es für wahrscheinlich halten, dass auch die in Rede stehende langsame Oxydation des Ter-

pentinöles, scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligt, in ähnlicher Weise wie diejenige des Phosphors zu Stande kommt. d. h. wie in letzterem — so auch in ersterem Falle der eintretenden eigentlichen Oxydation die chemische Polarisation des Sauerstoffes als *conditio sine qua non* vorausgehe.

Da erwähntermaassen ⊕ als solches mit dem Terpentinöle gerade so wie mit dem Wasser sich vergesellschaften kann, so erhellt hieraus, dass jenes wie dieses eine chemische Anziehung gegen den positiv-activen Sauerstoff äussert und eben dadurch auch wie das Wasser die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes begünstigen muss (man sehe meine Abhandlung „Ueber die langsame Oxydation unorganischer und organischer Körper", dies. Journ. Bd. LXXIX, p. 83. Hierzu kommt nun noch, dass das gleiche Oel durch ⊖ auf das Leichteste sich oxydiren lässt, welches Verhalten dasselbe dem Phosphor, der sich ebenfalls gierigst mit ⊖ verbindet, ähnlich macht.

In Folge dieser Doppelbeziehung des Terpentinöles zu ⊕ und ⊖ dürfen wir daher diese Flüssigkeit als eine Materie ansehen, welche hinsichtlich ihres polarisirenden Einflusses auf O die Eigenschaften des Wassers und des Phosphors in sich vereinigt und desshalb schon für sich allein zu Stande bringt, was die beiden vorhin genannten Materien nur vereint zu bewerkstelligen vermögen, nämlich die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes.

Steht O in Berührung mit Terpentinöl, so würde der soeben auseinandergesetzten Ansicht gemäss ein Theil des letzteren nach stattgefundener Polarisation mit ⊕ als solchem zu einem Antozonid sich vergesellschaften, während ein anderer Theil des Oeles von dem gleichzeitig auftretenden ⊖ oxydirt, d. h. in Harz u. s. w. verwandelt würde, woraus nothwendig folgte, dass die Beladung des Terpentinöles mit ⊕ und die Harzbildung (als sich ergänzende Vorgänge) gleichen Schritt mit einander hielten. Die Erfahrung lehrt nun auch, dass diess in der That geschieht.

Damit soll jedoch nicht gesagt sein, dass die Umwandlung des Terpentinöles in Harz u. s. w. ganz allein

durch ⊖ bewerkstelligt werde. Meine Versuche haben gezeigt, dass eine Anzahl oxydirbarer Materien einfacher und zusammengesetzter Art mit ⊕ zwar in Berührung stehen können, ohne durch dasselbe sofort oxydirt zu werden, wie z. B. Phosphor, phosphorige Säure und eine Anzahl von Metallen mit HO + ⊕, wir wissen jetzt aber auch, dass die genannten Substanzen dem Wasserstoffsuperoxyd nach und nach sein ⊕ entziehen und sich oxydiren; wie auch von mir zu seiner Zeit erwähnt wurde, dass der Gehalt des von O abgeschlossenen Terpentinöles an ⊕ unter Zunahme des Harzes allmählich sich vermindere. Hierzu kommt noch die wohlbekannte Thatsache, dass das Terpentinöl, lange genug der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt, gänzlich in Harz u. s. w. verwandelt wird.

Aus allen diesen Thatsachen scheint hervorzugehen, dass auch ⊕ auf das mit ihm vergesellschaftete Terpentinöl, obwohl viel langsamer als ⊖, oxydirend einwirke und somit zur Harzbildung beitrage. Es ist indessen nicht unmöglich, dass ⊕, bevor es auf das Terpentinöl, den Phosphor u. s. w. oxydirende Wirkungen hervorbringt, unter dem Einflusse uns noch unbekannter Umstände eine Veränderung seines Zustandes erlitte, d. h. in ⊖ übergeführt würde und somit ⊕ als solches kein oxydirendes Vermögen besässe.

Aether. In einer Mittheilung an die Academie habe ich neulich gezeigt, dass bei der Einwirkung des gewöhnlichen Sauerstoffes auf reinsten Aether neben Ameisensäure u. s. w. auch Wasserstoffsuperoxyd sich erzeuge, aus welchen Thatsachen ich den Schluss zog, dass unter diesen Umständen, wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde. Nach meinen Erfahrungen werden die erwähnten Erzeugnisse auch bei Anwendung von Aether und Sauerstoff erhalten, wie vollkommen wasserfreies Terpentinöl und O neben Harz u. s. w. ⊕-haltiges Oel liefert.

Obwohl nun die beiden organischen Materien darin sich gleichen, dass jede für sich allein, d. h. ohne Beihülfe des Wassers die chemische Polarisation des neutralen

Sauerstoffes zu bewerkstelligen vermag, so unterscheiden sie sich doch wesentlich dadurch von einander, dass das Terpentinöl kein HO_2 erzeugt, wie daraus erhellt, dass die SO_3-haltige Chromsäurelösung beim Vermischen mit Terpentinöl, wie reich diess auch an übertragbarem Sauerstoff (⊕) sein mag, sich nicht im Mindesten bläut, was doch geschehen müsste, wenn dieses ⊕ auch nur theilweise an Wasser gebunden wäre.

Die Fähigkeit des Aethers, ohne Mithülfe des Wassers O chemisch zu polarisiren und HO_2 zu erzeugen, dürfte wohl zunächst von seiner chemischen Zusammensetzung bedingt sein, die bekanntlich so ist, dass er sich als eine Verbindung von C_4H_4 und HO betrachten lässt. Vom freien ölbildenden Gas haben meine früheren Versuche gezeigt, dass es sich schon in der Kälte mit ⊖ augenblicklich vereinigt, welche Thatsache darthut, dass beide Substanzen eine starke chemische Anziehung gegen einander äussern, und von HO wissen wir, dass es mit ⊕ leicht sich verbinden lässt. Der Aether, als Elaylhydrat betrachtet, stellt somit eine Verbindung dar, deren zwei näheren Bestandtheile so sind, dass sie im entgegengesetzten Sinne polarisirend auf den neutralen Sauerstoff einwirken und, wie ich diess schon neulich auseinander zu setzen suchte, unmittelbar nach bewerkstelligter Polarisation der eine dieser Bestandtheile mit ⊕ der andere mit ⊖ zusammentrete.

Bittermandelöl. Durch sein Verhalten zum gewöhnlichen Sauerstoff ist das Bittermandelöl sicherlich eine der merkwürdigsten organischen Substanzen, die wir bis jetzt kennen gelernt haben, und schon vor Jahren machte ich einige Mittheilungen, aus welchen hervorgeht, dass unter dem Einflusse des Lichtes besagte Materie den unthätigen Sauerstoff zu einer Reihe von Oxydationswirkungen bestimmt, welche denen des ozonisirten Sauerstoffes gleich sind.

Da mich die Ergebnisse meiner neuesten Unsuchungen zu der Vermuthung geführt haben, dass überall, wo ⊖ zum Vorschein kommt und namentlich wo diess bei der Einwirkung einer oxydirbaren Materie auf den unthä-

tigen Sauerstoff stattfindet, gleichzeitig auch ⊕ auftrete, so musste ich es für wahrscheinlich halten, dass ein Gleiches ebenfalls bei der besagten Einwirkung des Bittermandelöles geschehe und mich desshalb veranlasst finden, meine früheren Versuche mit diesem interessanten Körper wieder aufnehmen, und wie weit nun meine Vermuthung sich als gegründet erwiesen, wird man aus nachstehenden Angaben abnehmen können.

Vorerst sei daran erinnert, dass die frische Guajaktinctur für sich allein weder durch O noch ⊕ gebläut wird, wesshalb der gewöhnliche Sauerstoff, wie auch das Wasserstoffsuperoxyd, ozonisirtes Terpentinöl u. s. w. besagte Harzlösung durchaus ungefärbt lassen, während letztere selbst durch das gebundene ⊖ der Ozonide augenblicklich auf das Tiefste gebläut wird. Meinen früheren Versuchen gemäss vermögen jedoch auch die Antozonide: HO + ⊕, ⊕-haltiges Terpentinöl u. s. w., unter Beisein von Blutkörperchen oder Eisenoxydulsalzlösungen die erwähnte Bläuung sofort zu verursachen, wesshalb die Anwesenheit von ⊕ in einer Verbindung leicht und bestimmt daran sich erkennen lässt, dass Letztere unter Mitwirkung gelöster Blutkörperchen u. s. w. die Guajaktinctur bläut.

Nach meinen Beobachtungen wirkt ⊕ auf die Indigolösung nur allmählich oxydirend ein, woher es kommt, dass dieselbe durch HO + ⊕ oder ⊕-haltiges Terpentinöl nur nach und nach entbläut wird, während freies oder gebundenes ⊖ den gelösten Indigo durch Oxydation rasch zerstört. Aber auch die Antozonide können unter Mitwirkung einer Eisenoxydulsalzlösung die Indigotinctur augenblicklich oxydiren, wie daraus erhellt, dass wässriges HO_2, durch den gelösten Farbstoff stark gebläut, beim Vermischen mit einigen Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung unverweilt entbläut wird, und vom ⊕-haltigen Terpentinöl habe ich zu seiner Zeit gezeigt, dass auch in dieser Beziehung es sich wie HO_2 verhalte. Hieraus ersieht man, dass wie die Guajaklösung, so auch die Indigotinctur zur Erkennung von ⊕ dienen kann.

Schüttelt man einige Gramme reinsten Bittermandelöles in einer kleinen weissen Flasche mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff unter Einwirkung des unmittelbaren oder zerstreuten Sonnenlichtes nur einige Minuten lang lebhaft zusammen, so hat die Flüssigkeit schon die Eigenschaft erlangt, ohne weitere Mitwirkung von Licht und Sauerstoff die Guajaktinctur stark zu bläuen, woraus ich schliesse, dass dasselbe ⊖ enthalte. Das so beschaffene Oel büsst indessen dieses Vermögen ein, nachdem es nur kurze Zeit an einem dunkeln Orte gestanden, vermag indessen noch unter Mithülfe gelöster Blutkörperchen die Harzlösung augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen, was für mich beweist, dass dieses Oel auch ⊕ enthält, insofern es gegenüber der Guajaktinctur gerade so wie das ⊕-haltige Terpentinöl oder HO+⊕ wirkt.

Lässt man das besagte Bittermandelöl noch länger z. B. einige Stunden in der Dunkelheit stehen, so hat es auch die Eigenschaft, unter Beisein von Blutkörperchen u. s. w. die Guajaktinctur zu bläuen, vollständig verloren, was die Abwesenheit von ⊕ anzeigt.

Diese Thatsachen lassen sich nach meinem Dafürhalten einfach durch die Annahme erklären, dass bei der Berührung des beleuchteten O mit dem Bittermandelöl ⊕ und ⊖ gleichzeitig zum Vorschein kommen und als solche auf kurze Zeit mit dem Benzoylwasserstoff sich vergesellschaften, dass somit unter diesen Umständen der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde. ⊕ und ⊖ verschwinden jedoch, weil beide das mit ihnen vergesellschaftete Oel wirklich oxydiren, d. h. in Benzoësäurehydrat verwandeln. Da aber ⊖ ungleich rascher als ⊕ diese Oxydation bewerkstelligt, so muss jenes auch früher als dieses aus der Flüssigkeit verschwinden, woher es kommt, dass das im Licht mit O geschüttelte Oel nach kurzer Zeit schon nicht mehr im Stande ist, für sich allein die Guajaktinctur zu bläuen, während dasselbe Oel unter Mithülfe gelöster Blutkörperchen u. s. w. besagte Harzlösung noch auf das Tiefste zu färben vermag.

Eine weitere Thatsache, welche mir zu Gunsten der Annahme zu sprechen scheint, dass bei der Berührung des besonneten Sauerstoffes mit Bittermandelöl neben ⊕ auch ⊖ auftrete, ist folgende. Das Silber lässt sich bekanntlich durch HO + ⊕ nicht oxydiren, wird ja das Oxyd dieses Metalles durch das Wasserstoffsuperoxyd sogar reducirt, während Ag dagegen mit ⊖ schon in der Kälte zu Superoxyd sich verbindet. Meine früheren Versuche haben dargethan, dass bei der Berührung des Silbers mit beleuchtetem O und Bittermandelöl das Metall oxydirt wird, wie daraus erhellt, dass unter diesen Umständen neben Benzoësaurehydrat auch etwas benzoësaures Silberoxyd entsteht. Der angeführten Gründe halber bin ich geneigt, diese Oxydation des Silbers auf Rechnung von ⊖ zu schreiben. Um nachzuweisen, dass bei der Berührung von O mit Bittermandelöl ⊕ zum Vorschein komme, kann man den Versuch auch auf folgende Art anstellen. Man schüttelt ein Gramm reinen Bittermandelöles und etwa 20—25 Grm. destillirten Wassers in einer halbliter grossen Flasche mit reinem oder atmosphärischem O im unmittelbaren oder zerstreuten Sonnenlichte einige Minuten lang lebhaft zusammen und dieses so behandelte Wasser, im trüben Zustand oder nachdem es filtrirt worden, besitzt in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen, die Guajaktinctur unter Beisein gelöster Blutkörperchen zu bläuen. Eben so zeigt dieses Wasser die Eigenschaft, wenn durch Indigolösung stark gebläut, sich nur nach und nach, augenblicklich aber beim Zufügen kleiner Mengen verdünnter Eisenvitriollösung zu entfärben, was zeigt, dass besagte Flüssigkeit gerade so sich verhält, wie das wässrige HO_2 oder ⊕-haltige Terpentinöl. Diese Gleichheit des Verhaltens liefert daher für mich einen weiteren thatsächlichen Beweis für die Richtigkeit der Annahme, dass in unserer Flüssigkeit ⊕ enthalten sei.

Möglicher Weise könnte dieses im Bittermandelölwasser enthaltene ⊕ an HO gebunden sein; dass dem aber nicht so ist, zeigt schon die Unfähigkeit der Flüssigkeit, sich durch SO_3-haltige Chromsäurelösung lasurblau färben zu lassen. Es besitzt aber auch das besagte Wasser

im frischen Zustand das Vermögen, den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Allertiefste zu bläuen, während nach meinen Erfahrungen das wässrige HO_2 für sich allein diese Wirkung allmählich hervorbringt.

Mögen nun von mir die oben erwähnten Thatsachen richtig oder falsch gedeutet worden sein, so viel geht aus denselben jedenfalls mit Gewissheit hervor, dass eine genauere Erforschung des langsamen Oxydationsprocesses höchlich vonnöthen ist, wenn wir denselben vollständiger und besser als bisher kennen lernen wollen, und auch im nachstehenden Aufsatze wird noch von einigen Erscheinungen die Rede sein, welche uns zu der gleichen Ueberzeugung führen müssen. Was kann hinsichtlich des Endergebnisses der Einwirkung des gewöhnlichen Sauerstoffes auf den Benzoylwasserstoff einfacher sein, als die Umwandlung dieser Materien in Benzoësäurehydrat! Dass aber auch noch andere interessante Vorgänge oder, wenn wir bildlich reden dürfen, „Scenen“ zwischen dem Anfang und Schlussacte dieses chemischen Dramas liegen, daran können wir wohl nicht mehr zweifeln; denn wir wissen jetzt gewiss, dass das Benzoësäurehydrat keineswegs „Knall und Fall“ aus gewöhnlichem Sauerstoff und Bittermandelöl entsteht. Wir würden daher von den Beziehungen der beiden letzterwähnten Substanzen zu einander nur eine sehr lückenhafte Kenntniss besitzen, wäre uns nichts Weiteres bekannt, als dass sie bei ihrer Berührung wasserhaltige Benzoësäure mit einander erzeugten. Und Aehnliches von dem, was bei der langsamen Oxydation des Bittermandelöles Platz greift, geschieht sicherlich auch noch in hundert anderen Fällen, und es finden überhaupt bei der Wechselwirkung der Stoffe Zwischenvorgänge statt, deren Kenntniss einen wenigstens eben so wichtigen Bestandtheil unseres chemischen Wissens ausmacht, als diejenige ihres Endergebnisses oder auch als die Feststellung der Reactionsproducte organischer Materien und deren sogenannte rationelle Zusammensetzungsformeln.

Wie in anderen Wissenschaften so auch in der Chemie giebt es ein „Was“ und ein „Wie“, und beide möglichst genau kennen zu lernen, ist eben die Aufgabe der For-

schung. Vernachlässigen wir das Eine, so kann diess nur auf Kosten des Anderen geschehen. Für mich hat das „Wie“ den grösseren Reiz, ohne dass mir aber desshalb in den Sinn käme, das „Was“ unterschätzen zu wollen, und wenn Jeder vollbringt, wozu ihn sein Genius antreibt, so wird er nicht vergeblich an dem grossen Bau der Wissenschaft arbeiten.

III.
Ueber eine eigenthümliche Wirkung des positiv-activen Sauerstoffes.

Nachdem von mir die Thatsachen ermittelt waren, aus welchen ich glaubte den Schluss ziehen zu dürfen, dass der Sauerstoff in drei verschiedenen Zuständen: als O, ⊕ und ⊖ zu bestehen vermöge und unter gegebenen Umständen aus O das ⊕ und ⊖, wie auch umgekehrt aus beiden letzteren O hervorgehen könne, lag für mich die Frage nahe: ob wohl auch ⊕ oder ⊖ irgend welchen Einfluss auf O ausübe in der Art, dass dieser neutrale Sauerstoff chemische Wirkungen hervorzubringen vermöge, welche er für sich allein nicht zu verursachen im Stande ist.

Dass die blosse Berührung mancher Körper schon hinreicht, O zur chemischen Thätigkeit anzuregen, ist eine wohl bekannte Thatsache, und ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass namentlich alle edeln Metalle, das Quecksilber inbegriffen, die Fähigkeit besitzen, das mit ihnen in Berührung gesetzte O so zu verändern, dass es auf die Guajaktinctur wie ⊖ oder die Ozonide einwirkt, d. h. dieselbe bläut.

Diese Thatsachen zeigen, dass eine Anzahl von Körpern, sogar ohne selbst in stoffliche Mitleidenschaft gezogen zu werden, durch ihre blosse Gegenwart einen solchen Einfluss auf den neutralen Sauerstoff auszuüben vermögen, dass das Verhalten dieses Körpers zu einer dritten Materie ein ganz anderes wird, als dasjenige ist, welches er für sich allein zu derselben zeigt. Desshalb muss es wenigstens als möglich erscheinen, dass auch ⊕ oder ⊖ chemisch erregend auf O einwirke, um so eher, als wohl

ganz allgemein angenommen werden dürfte, dass nicht irgend zwei verschiedenartige Körper, sollten sie auch nur durch ihre allotropen Zustände sich unterscheiden, mit einander in Berührung stehen können, ohne dass dieselben während der Dauer ihres Contactes, so oder anders auf einander einwirkten und sich gegenseitig auf diese oder jene Weise veränderten. In sehr vielen Fällen können bis jetzt derartige Berührungsvorgänge sicherlich nur desshalb nicht wahrgenommen werden, weil unsere dermaligen Beobachtungsmittel noch zu roh und unvollkommen sind.

Die unlängst von Liebig ermittelte Thatsache, dass die blosse Gegenwart des Aldehydes hinreicht das Wasser und Cyan zu bestimmen, zu Oxamid zusammen zu treten, liefert einen neuen schlagenden Beweis, wie wichtig für die theoretische Chemie eine genauere Kenntniss der Berührungswirkungen sei und wie wenig wir noch über dieses eben so bedeutungsvolle als umfangsreiche Erscheinungsgebiet wissen. Erfahrungsgemäss ist, dass unter dem Berührungseinflusse des Aldehydes die Beziehungen des Cyans zum Wasser andere werden, als diejenigen sind, welche sie für sich allein zu einander zeigen; wer hat aber auch nur die entfernteste Vorstellung von der Art und Weise, in welcher der besagte Einfluss ausgeübt wird, und von den Veränderungen, welche durch denselben in den genannten Substanzen verursacht werden? Dafürhaltend, dass solche Berührungswirkungen dem Chemiker ein Forschungsgebiet darbieten, auf welchem Entdeckungen von der grössten Wichtigkeit für die Wissenschaft in sicherer Aussicht stehen, habe ich es gewagt, dasselbe schon vor Jahren zu betreten, und wenn es mir auch noch nicht gelungen ist, das von mir angestrebte Hauptziel zu erreichen, so sind meine dessfallsigen Bemühungen doch nich ganz vergeblich und für mich aufmunternd genug gewesen, auf dieser Bahn fortzuschreiten. Diess hat mich nun auch veranlasst, in neuester Zeit eine Reihe von Versuchen in der Absicht anzustellen, aus deren Ergebnissen eine genügende Antwort auf die oben gestellten Fragen zu erhalten, ohne dass es mir aber bis jetzt ge-

lungen wäre, zu dem gewünschten Ziele zu gelangen. Es haben indessen diese Bemühungen zur Ermittelung einiger Thatsachen geführt, welche möglicher Weise auf den fraglichen Gegenstand sich nahe genug beziehen könnten, jedenfalls aber von so ungewöhnlicher Art sind, dass sie dadurch allein schon einige Aufmerksamkeit verdienen, wesshalb ich mir auch erlauben will, dieselben zur Kenntniss zu bringen.

Hat man in einer kleinen weissen Flasche ein paar Grammen Bittermandelöl mit reinem oder atmosphärischem O einige Minuten lang im Sonnenlicht zusammen geschüttelt und dann die Flüssigkeit nur kurze Zeit im Dunkeln stehen lassen, so werden erwähntermaassen hiervon einige Tropfen, etwa einem Gramme Guajaktinctur beigemischt, für sich allein diese Harzlösung nur noch schwach oder gar nicht mehr bläuen, diess aber, wie ebenfalls schon erwähnt, beim Zufügen gelöster Blutkörperchen in augenfälligster Weise thun, welche Reaction wir als Beweis dafür genommen haben, dass in dem Oele noch ⊕ vorhanden sei.

Merkwürdiger Weise bläut sich aber auch das farblose Gemisch des ⊕-haltigen Bittermandelöles und der Guajaktinctur beim Schütteln mit O, und zwar in vollkommenster Dunkelheit eben so gut, als im Lichte. Je reicher das Oel noch an ⊕, um so rascher und tiefer die Bläuung, während Oel, welches kein ⊕ mehr enthält, d. h. unfähig geworden ist, unter der Mitwirkung gelöster Blutkörperchen die Guajaktinctur zu bläuen, es auch nicht mehr vermag, der Harzlösung die Eigenschaft zu ertheilen, beim Schütteln mit O blau zu werden, wobei es sich jedoch von selbst versteht, dass ein solches Oel durch abermaliges Schütteln mit beleuchtetem O sein früheres Vermögen wieder erlangt.

Gleich dem erwähnten Oele verhält sich auch das unter Lichteinfluss mit Benzoylwasserstoff und O geschüttelte Wasser, dessen weiter oben erwähnt worden. Ist ein solches Wasser unvermögend, für sich allein die Guajaktinctur zu bläuen, färbt es aber noch letztere unter Beisein von Blutkörperchen tief blau, so wird ein aus

gleichen Raumtheilen gemachtes klares farbloses Gemisch beider Flüssigkeiten beim Schütteln mit O sich bläuen, in der Dunkelheit eben so gut, als im Lichte und zwar ebenfalls wieder um so rascher und tiefer, je reicher das Bittermandelölwasser an ⊕ ist. Ich habe häufig Gemische dieser Art erhalten, welche gegen O eben so empfindlich waren, als die gelösten Verbindungen des reducirten Indigos mit alkalischen Basen, wie daraus erhellt, dass jene, wenn in Berührung mit atmosphärischer Luft gesetzt, sofort anfingen, von oben nach unten sich zu bläuen, welche Färbung natürlich beim Schütteln des Gemisches mit O noch schneller eintrat.

Kaum wird es nach obigen Angaben noch der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass das besagte Bittermandelölwasser nach einiger Zeit den erwähnten Einfluss nicht mehr auf die Guajaktinctur auszuüben vermag und es sich als wirkungslos verhält, sobald dasselbe unfähig geworden ist, entweder für sich allein den Jodkaliumkleister, oder unter Mithülfe der Blutkörperchen die Guajaktinctur zu bläuen.

Aus vorstehenden Angaben erhellt somit, dass durch O nur dann die Harzlösung gebläut wird, wenn der mit ihr vermischte Benzoylwasserstoff oder das Bittermandelölwasser ⊕ enthält, und zwar um so rascher und tiefer, alles Uebrige sonst gleich, je reicher diese beiden Flüssigkeiten an ⊕ sind. Es sieht desshalb so aus, als ob dieses ⊕ es sei, welches auf O gerade so einwirke, wie Platin, Gold, Silber oder Quecksilber diess thun, und die Möglichkeit voraussetzend, dass besagtes ⊕ eine solche Rolle spiele, musste ich es auch für möglich halten, dass das mit HO verbundene ⊕ eine ähnliche Wirksamkeit besitze, was mich zur Anstellung folgender Versuche veranlasste. In einer früheren Mittheilung habe ich der Thatsache erwähnt, dass der Aether HO_2 aufnimmt und beide Substanzen neben einander bestehen können, ohne in merklicher Weise chemisch aufeinander einzuwirken, und meine seitherigen Versuche haben dargethan, dass auch Weingeist und HO_2 in gleicher Art zu einander sich verhalten. Ich will hier bemerken, dass man diese HO_2-haltigen Ma-

;erien am bequemsten so erhält, dass ein Theil BaO_2 nittelst verdünnter Salzsäure genau gesättigt und die er- ıaltene Flüssigkeit mit etwa 25 Theilen Weingeistes oder Aethers geschüttelt wird, welche nur das unter diesen Umständen gebildete Wasserstoffsuperoxyd aufnehmen und desshalb zur Anstellung der folgenden Versuche dienen können.

Wenig Guajakharz (etwa $\frac{1}{200}$) zu HO_2-haltigem Weingeist gebracht, liefert eine farblose Lösung, welche jedoch die Eigenschaft besitzt, beim Schütteln mit O sich zu bläuen und ich füge bei, dass ein Gemisch von HO_2-haltigem Aether und Guajaktinctur auf die gleiche Weise sich verhält. Der einzige Unterschied zwischen dem $\oplus$-haltigen Bittermandelölwasser und dem HO_2-haltigen Weingeist oder Aether besteht darin, dass ersteres die Guajaktinctur etwas rascher bläut, als diess die letzteren thun.

Kaum wird es nöthig sein zu sagen, dass der längere Zeit mit beleuchtetem O in Berührung gestandene Aether, wie auch das frische Erzeugniss der langsamen Verbrennung dieser Substanz den gleichen Einfluss ausüben, was nicht auffallen kann, da wir jetzt wissen, dass diese Flüssigkeiten ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd enthalten.

Aus voranstehenden Angaben erhellt somit, dass $\oplus$-haltiges Bittermandelöl oder dessen wässrige Lösung und und $HO + \oplus$ im Wesentlichen die gleiche Wirkung auf Guajaktinctur hervorbringen, und da jene Materien nur darin sich gleichen, dass beide $\oplus$ enthalten, so wird es im hohen Grade wahrscheinlich, dass auch die nächste Ursache dieser Wirkung das ihnen gemeinschaftliche $\oplus$ sei.

Auf welche Art aber dieser positiv-active Sauerstoff die erwähnte Bläuung der Guajaktinctur bewerkstellige, ob, wie oben als möglich angedeutet wurde, durch eine Art von ihm hervorgebrachter chemischer Inductionswirkung auf O, ob er dadurch selbst oder der neutrale Sauerstoff gegenüber der Harzlösung die Wirksamkeit von $\ominus$ erlange, diess sind Fragen, welche sich dermalen noch nicht beantworten lassen, und über die ich nicht einmal eine Vermuthung aussprechen möchte. Wie man leicht

einsieht, haben wir es hier mit Erscheinungen zu thun, welchen auf den Grund zu kommen nichts weniger als eine leichte Sache ist; sie bieten aber nach meinem Ermessen, wie geringfügig dieselben manchem Chemiker vielleicht auch vorkommen mögen, ein nicht kleines —, ja möglicher Weise sehr grosses theoretisches Interesse dar. Ich werde sie desshalb sicherlich nicht aus den Augen verlieren und mich emsigst bemühen, wenigstens über deren nächste Ursache ins Klare zu kommen, denn alles, was sich auf die langsame Oxydation namentlich organischer Materien bezieht, ist aus leicht einsehbaren Gründen von nicht geringer Wichtigkeit.

IV.

Ueber die Bereitung des Wasserstoffsuperoxydes aus Baryumsuperoxyd und Fluorsiliciumwasserstoffsäure.

Zum Behufe meiner Untersuchungen über die verschiedenen Zustände des Sauerstoffes habe ich mir häufig aus Baryumsuperoxyd und Fluorsiliciumwasserstoffsäure Wasserstoffsuperoxyd bereitet und dabei Gelegenheit gehabt, einige Beobachtungen zu machen, welche mir neu waren, und die ich auch nirgends angegeben finde.

Reibt man ein Gramm BaO_2 erst mit einigen Grammen Wasser und dann mit so viel Fluorsiliciumwasserstoffsäure zusammen, dass die Flüssigkeit das Lakmuspapier nicht mehr röthet, so wird das vom entstandenen Fluorkieselbaryum abfiltrirte wässrige Wasserstoffsuperoxyd durch Schwefelsäure noch stark getrübt in Folge des gebildeten schwefelsauren Barytes, welche Reaction beweist, dass in dem besagten HO_2 eine merkliche Menge des Doppelfluorides gelöst ist. Wäscht man den auf dem Filter bleibenden Rückstand von Fluorkieselbaryum mit Wasser aus, so bläut die ablaufende Flüssigkeit den Jodkaliumkleister bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung selbst dann noch auf das Allertiefste, wenn zu diesen Waschungen verhältnissmässig sehr grosse Wassermengen angewendet worden sind. Ich habe nacheinander den aus einem Gramm BaO_2 erhaltenen Rückstand zehn Mal, je auf einmal mit hundert Grammen Wasser ausge-

waschen, und noch färbte das zehnte Deciliter Auswaschwasser den Jodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenoxydulsalzlösung ziemlich stark blau. Setzt man das Auswaschen besagten Rückstandes so lange fort, bis das ablaufende Wasser nicht mehr auf Wasserstoffsuperoxyd reagirt, so ist ein grosser Theil desselben verschwunden, was sich leicht begreift, da das Fluorkieselbaryum in Wasser etwas löslich ist.

Hieraus erhellt, dass HO_2 so innig an diesem Doppelfluorid haftet, dass beide nur schwer vollständig mit Hülfe des Wassers von einander getrennt werden können, welcher Umstand, wie man leicht einsieht, einen beträchtlichen Verlust von HO_2 nach sich ziehen muss. Da überdiess das aus BaO_2 mittelst Fluorsiliciumwasserstoffsäure bereitete HO_2 ziemlich stark durch Fluorkieselbaryum verunreinigt ist, so kann diese Darstellungsweise nicht angewendet werden, wenn es sich um die Gewinnung reinen Wasserstoffsuperoxydes handelt, und muss man sich des Thenard'schen Verfahrens bebienen, wie umständlich dasselbe auch sein mag. Für die gewöhnlichen Vorlesungszwecke mag das Wasserstoffsuperoxyd immerhin nach jener Methode, die sich durch ihre Bequemlichkeit empfiehlt, dargestellt werden.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass der sich selbst überlassene, bei der Darstellung von HO_2 aus Baryumsuperoxyd und Fluorsiliciumwasserstoffsäure erhaltene Rückstand, selbst nachdem er vorher mit verhältnissmässig viel Wasser ausgewaschen worden, bald anfängt sich aufzublähen und Blasen zu werfen, die von dem Sauerstoffe des noch am Fluorkieselbaryum haftenden HO_2 herrühren, welches durch das dem BaO_2 in der Regel beigemengte Eisenoxyd ziemlich rasch zersetzt wird.

XXIX.
Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*).

Von

Dr. C. Claus.

(Aus d. *Bullet. de l'acad. de sc. de St. Pétersbourg.*)

A. Einiges Allgemeine über die Platinmetalle und einiges Besondere über das Ruthenium, mit Bezugnahme der neuesten Arbeit von Sainte-Claire-Deville und Debray über diesen Gegenstand.

In einem meiner Aufsätze**) über die Platinrückstände hatte ich die Bemerkung gemacht, dass vielleicht jetzt schon das Iridium zu einer unerwartet nützlichen Anwendung gekommen sein würde, wenn Deville zur Pariser Ausstellung zufällig an Stelle des Aluminiums das Iridium in grösseren Quantitäten dargestellt und auf die Untersuchung desselben eben so viel Mühe und Kosten verwendet hätte, als auf das Aluminium. Kaum ist das Jahr vorüber und schon hat sich diese Vermuthung durch das Verdienst des Herrn Deville und seines Mitarbeiters auf das glänzendste bewährt.

Die neueste Arbeit dieser ausgezeichneten Chemiker ist unstreitig epochemachend für die Geschichte des Platins und verspricht diesem eine glänzende Zukunft. Das Platin wird ohne Zweifel in Folge dieser neuen Entdeckungen zu einer weit allgemeineren Anwendung kommen, als es bisher der Fall war, da der sehr hohe Preis desselben durch die neue Schmelzungsmethode aus den Erzen bedeutend herabsinken muss. Die weitläufige, zeitraubende und kostspielige ältere Methode der Herstellung dieses

---

*) Vergl. d. Journ. LXXIX, 28.

**) Liebig und Wöhler's Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, Heft 2, p. 146.

Metalles in fester, hämmerbarer Form hat den Preis desselben, im Verhältniss zu dem des Erzes, bedeutend in die Höhe getrieben, so dass die Anwendung dieses, für den allgemeinen Gebrauch mit so vielen schätzbaren Eigenschaften begabten Metalles, bisher fast ausschliesslich nur auf die Laboratorien der Chemiker beschränkt blieb. Der Preis des Platins muss aber auch in Folge eines anderen Umstandes tiefer herabsinken, eines Umstandes, den uns die Autoren kennen gelehrt haben, nämlich den, dass die übrigen, das reine Platin in seinen Erzen begleitenden anderweitigen Metalle (mit Ausnahme des Eisens und des Osmiums) keineswegs, wie man früher glaubte, der Güte des Metalles, wenn sie damit legirt sind, Abbruch thun, sondern im Gegentheil seine geschätztesten Eigenschaften noch zu erhöhen vermögen, so dass Legirungen des Platins, besonders mit dem bisher nutzlosen Iridium von 10— 25 p.C., von fast allen Reagentien unangreifbar sind. Es können daher die bisher unbenutzten iridiumreichen Platinrückstände auch das andere Platinerz, das nutzlose Osmiumiridium zu Platingefässen verwerthet werden. Hier haben wir also gleich bei dem ersten Angriff auf das Iridium eine unerwartet nützliche Anwendung kennen gelernt. Möglicherweise können sich noch andere herausstellen.

Aber auch andere Umstände erhalten das Platin auf einer die allgemeine Anwendung beschränkenden Höhe des Preises, nämlich die Seltenheit des Vorkommens und der Kostenaufwand bei Gewinnung des Erzes. Was den ersteren anlangt, so birgt Russland (das reichste Platinland) einen noch nicht vollkommen ergründeten Schatz von diesem Erze. Mit Steigerung des Bedarf würden sich durch sorgfältige Nachforschungen die Platinminen mehren und den Preis des Erzes herabsetzen. Was aber den Kostenaufwand des Auswaschens der platinführenden Sande anlangt, so könnte dieser durch neuzuerfindende, zweckmässige Maschinen ebenfalls verringert werden.

Für die Nutzanwendung des Platins in den verschiedenen Richtungen ist jedoch die rein chemische Frage über die Eigenschaften desselben und seiner Begleiter

nicht minder wichtig als die metallurgische. In jener Zeit hat ohne Zweifel Berzelius das grösste Verdienst. Mit geringem Material versehen, in verhältnissmässig kurzer Zeit, vermochte er mit selten zu erreichender Geschicklichkeit, auf einem bisher unbebauten, ihm unbekannten unfruchtbaren Felde, die Lehre über diese Metalle zu einem fast vollendeten Gebäude aufzuführen, das bisher die alleinige sichere Grundlage des ferneren Forschens in dieser Partie geblieben ist. Und dessen ungeachtet schliesst dieser bescheidene Meister seine umfangreiche Abhandlung mit den Worten: „Die von mir angestellten Versuche haben so Manches über diese Körper aufgeklärt, aber dennoch darf man sie nur als die *ersten Umrisse* zur Geschichte dieses und der übrigen Begleiter des Platins ansehen, einer Geschichte, deren Ausarbeitung eben so mühsam als langwierig ist.“ Aber auch die französischen Chemiker, abgesehen von der so glücklich gelösten metallurgischen Aufgabe, haben sich der rein chemischen Frage zugewendet und manches Schätzenswerthe in dieser Richtung gefördert.

Zuvörderst suchen sie zu allgemeinen Resultaten durch die Vergleichung dieser Metalle mit anderen zu gelangen und geben zu, dass die 6 bisher bekannten Platinmetalle, von der einen Seite betrachtet, mit Fug und Recht in das System zu einer wohlbegründeten ungetrennten Gruppe eingereiht werden könnten. Von diesem Gesichtspunkte aus könnte das merkwürdige Osmium als das Metalloid der Platinreihe angesehen werden — eine Auffassung die, so geistreich sie auch ist, bei näherer Betrachtung doch als illusorisch erscheinen könnte. Von einer anderen Seite aber betrachtet, schliessen sich einzelne Platinmetalle durch besondere Aehnlichkeit im Verhalten Metallen anderer Reihen an, so dass sie im Systeme neben diesen ihren Platz einnehmen müssten. So vergleichen sie das Platin mit dem Golde, ebenfalls das Iridium, das Palladium mit dem Silber, das Ruthenium mit dem Zinn. Es ist nicht zu leugnen, dass in Beziehung einiger weniger Eigenschaften sich solche Analogien auftellen lassen, allein ich habe Grund diesen nur einen ge-

;en Werth beizumessen und schliesse mich daher ent-
.eden dem ersten Theile der Anschauungsweise der
fasser an, indem ich, wie ich mich auch bisher aus-
prochen habe, die Platinmetalle alle für Glieder einer
rennbaren, wohlbegründeten Metallgruppe halte. Will
ı sie aber mit anderen Metallen vergleichen, so giebt
die Natur selbst den Fingerzeig dazu, denn in den
ürlichen Platinerzen, sowohl den platinreichen als os-
ım- und iridiumreichen kommen neben den eigentlichen
tinmetallen constant Eisen, Mangan und Kupfer, oft
h Gold vor. Diese constanten Begleiter der Platinerze
gen nicht zufällig darin vorhanden sein, sondern, ge-
ser Aehnlichkeitsverhältnisse wegen, mit ihnen legirt
ı. Diese Aehnlichkeitsverhältnisse, welche ich später
vorheben werde, sind factisch vorhanden. Es hat sich
ausgestellt, dass das Osmiumiridium keineswegs, wie
n früher glaubte, eine chemische Verbindung von Os-
ım und Iridium in äquivalenten Verhältnissen sei, son-
n ein Platinerz, in welchem die in dem gewöhnlichen
ichen Platinerze vorkommenden Begleiter in vorwal-
der Menge vorhanden sind, so dass in jenem Osmium
ır Iridium, in letzterem Platin den Hauptbestandtheil
len. Es ist noch ein drittes Platinerz, nämlich das *Irit*
ı meinem Freunde Hermann in Moskau aufgestellt
rden, das nach der Analyse als eine Verbindung von
rdirten Platinmetallen mit Eisenoxyd und Chromoxyd zu
rachten ist. Allein ich habe Grund, an der Existenz
ses Minerals zu zweifeln, nicht allein weil eine solche
rbindung an und für sich schon sehr unwahrscheinlich
sondern weil aus einem so complicirten Gemenge, wie
Platinrückstand ist, sich wohl schwerlich durch das
sse Abschlämmen ein reines Mineral wird trennen
sen, und in der That bei Befolgung der Methode mei-
Freundes erhielt ich eine flitterig pulverförmige Sub-
ız, die alle die Eigenschaften besass, welche er vom
angiebt, welche sich aber bei starker Vergrösserung
ein sehr mannichfaltiges Gemenge kund that, in wel-
m sehr zarte Flitter von Osmiumiridium und von
omeisenstein die Hauptmasse bildeten.

Schon in meinen Beiträgen von 1854 habe ich eine Gruppirung der Platinmetalle versucht. Nachdem ich meine Kenntnisse über sie noch mehr erweitert habe, will ich diese Zusammenstellung in etwas veränderter Form hier wiederholen.

Die Platinmetalle gehören einer wohlcharakterisirten Gruppe von ähnlichen Metallen an, deren Gruppencharakter in folgenden Merkmalen begründet ist: 1) Sie haben nahezu ein gleiches Atomvolumen; 2) ihre charakteristischen Doppelsalze sind bei gleicher Zusammensetzung isomorph; 3) sie haben starke Adhäsion zum Sauerstoff, besonders im pulverigen Zustande; 4) ihre Oxyde werden bei gewöhnlicher Temperatur unter Erglühen von Wasserstoffgas reducirt.

Abgesehen von diesen Merkmalen sind sie unter einander sehr verschieden, einige derselben nähern sich in ihren Eigenschaften den sogenannten edlen Metallen und namentlich dem Golde, andere hingegen, ohne den Charakter der edlen Metalle zu verleugnen, nähern sich den positiven Metallen, namentlich dem Eisen und Mangan.

Sie lassen sich systematisch in 2 über einander gestellte Reihen aufstellen und zwar erstens in die *obere horizontale Reihe*, welche ich die *Hauptreihe* nenne, weil sie in den verschiedenen Platinerzen als Hauptbestandtheil vorkommt. Sie charakterisirt sich durch ein sehr ähnliches, fast gleich hohes Atomgewicht, ebenfalls hohes und fast gleiches specifisches Gewicht, und endlich dadurch, dass die einzelnen Glieder vorzugsweise leicht mit Chlor die Verbindung MCl_2 bilden, welche in ihren Doppelsalzen mit den Chloriden der Alkalimetalle dem allgemeinen Typus $\acute{M}Cl + MCl_2$ folgen, deren Form stets dem tesseralen Systeme angehört. Die zweite *horizontale Reihe*, ich nenne sie *Nebenreihe*, schliesst die Glieder der Platinmetalle ein, welche ebenfalls von nahezu gleichem Atomgewichte und specifischem Gewichte sind, aber in dieser Beziehung nur die halben Zahlenwerthe der oberen Reihe haben. Sie verbinden sich mit Chlor am leichtesten nach dem Typus MCl oder M_2Cl_3; ihre Doppelsalze mit den

Alkalimetallen folgen der Zusammensetzung: $\acute{M}Cl + MCl$, $2\acute{M}Cl + M_2Cl_3$ oder $3\acute{M}Cl + M_2Cl_3$. Die Krystallform gehört nicht dem regelmässigen Systeme, sonderen anderen mit schief gestellten Axen an.

Trennt man die einzelnen Glieder dieser beiden Reihen durch senkrechte, die horizontale rechtwinklig schneidende Linien, so erhält man die senkrechte Gruppirung zu Paaren ähnlicher Metalle, welche mit Ausnahme des horizontalen Trennungscharakters in den übrigen Verhältnissen die grösste Uebereinstimmung zeigen, und in welchen jedes Paar aus einem Haupt- und Nebenmetalle besteht. In diesen Paaren zeigt sich nun die Aehnlichkeit auf eine so auffallende Weise, wie ich es bereits von 2 Paaren, dem Ruthenium und Osmium und dem Rhodium und Iridium, so unverkennbar erfahren habe, und in diesem Aufsatze noch specieller nachzuweisen hoffe. Bei ihnen geht die Aehnlichkeit in den mehr complicirten Verbindungen so weit, dass sie nicht nur in der Form, sondern auch in den Reactionen als identisch erscheinen. Ist nicht die neulich entdeckte flüchtige Ruthenhypersäure eine neue Stütze für diese Gruppirung? Auch das Palladium und das Platin bilden ein sehr charakteristisches Paar, indem das erstere dem letzteren in allen seinen Verbindungen folgt, in den ammoniakhaltigen Basen, Cyanverbindungen etc., und selbst die Fällbarkeit der Palladiumlösung durch Cyanquecksilber sich beim Platin wiederfindet. Dieses Factum ist zwar bereits bekannt, allein nicht die Bedingungen, unter welchen die Fällung erfolgt; sie sind die nämlichen wie beim Palladium. Es muss nämlich das Platin wie das Palladium als Chlorür in Lösung sein; wenn daher, wie man bemerkt hat, eine Platinlösung mit organischen Körpern behandelt, durch Cyanquecksilber gefällt wird, so erfolgt die Fällung nicht der Gegenwart der organischen Substanz wegen, sondern weil das Platinchlorid durch diese zu Chlorür reducirt wird. Würde es möglich sein, eine chlorürfreie, neutrale Palladiumlösung als reines Chlorid darzustellen, so würde das Palladium durch Cyanquecksilber höchst wahrscheinlich nicht gefällt werden. Dass das Platin sich

mehr den edlen Metallen, namentlich dem Gold anschliesst, als die übrigen Platinmetalle, ist schon früher beobachtet worden; Palladium zeigt minder grosse Aehnlichkeit, doch schliesst es sich mittelbar durch das Platin, dem es so ähnlich ist, dem Golde an, und daher benenne ich dieses Paar das Paar des negativen Endes der horizontalen Reihe. Viel auffallender ist die Analogie der positiven Endglieder dieser Reihe, nämlich des Osmiums und Rutheniums, mit dem Eisen und Mangan, welche ihrerseits unter einander die Verhältnisse der Platinmetallpaare nachahmen. Sind nicht die Lösungen des gleichzusammengesetzten eisensauren Kalis mit der des osmigsauren so ähnlich, dass sie in Farbe nicht zu unterscheiden sind, schliesst sich nicht das rutheniumsaure Kali noch näher dem eisensauren Salze an, da es so leicht wie jenes zerleglich ist und ganz wie jenes in O_3 und Ru_2O_3 zerfällt? Es haben ferner Eisen und Mangan ähnliche Oxydationsstufen MO und M_2O_3 wie jene Platinmetalle, und die Verbindung MO_2, die beim Eisen fehlt, finden wir beim Mangan wieder. Auch die grüne Lösung des mangansauren Kalis hat eine Aehnlichkeit mit den blauen Lösungen eines anderen minder positiven Paares, der Rhodium- und Iridiumsäure. Aber am auffallendsten ist die Aehnlichkeit des Blutlaugensalzes mit den gleich zusammengesetzten Cyandoppelsalzen des Osmiumpaares; wäre das Blutlaugensalz nicht gelb, sondern farblos wie jene, man könnte sie für identisch halten, so ähnlich sind sie sich in ihren Reactionen. Zwischen diesen Endgliedern steht das Iridium und Rhodiumpaar in der Mitte, von der einen Seite dem Platin, von der anderen dem Osmiumpaare verwandt. Welche Bewandniss es mit dem Vorkommen des in den Platinerzen nie fehlenden Kupfers hat, ist mir, abgesehen von der Isomorphie des Kupferoxydes mit Eisen und Manganoxydul, nicht klar, ich habe noch keine auffälligen Analogien finden können. Möglicherweise schliesst sich das Kupfer den beiden Mittelgliedern an. Die Eigenthümlichkeiten des Osmiums und Rutheniums, mit Sauerstoff ganz anomal zusammengesetzte flüchtige Körper zu bilden, entfernt sie sowohl aus der Reihe der Platinmetalle als auch von der Aehn-

lichkeit mit dem Eisen und Mangan, und nähert sie den Metalloiden, aber auch nur in diesem ausnahmsweisen Verhalten, während sie sich durch die Fähigkeit Basen bilden zu können, von den Metalloiden wieder entfernen. Und so möge denn folgendes Schema zur Veranschaulichung des Angeführten dienen.

Horizontale Reihe.

<table>
<tr><td rowspan="2">Positives Ende der horizontal. Reihe.</td><td>Haupt-Reihe.</td><td>Osmium.</td><td>Iridium.</td><td>Platin.</td><td rowspan="2">Senkrechte Reihe.</td><td rowspan="2">Negatives Ende der horizontalen Reihe.</td></tr>
<tr><td>Neben-Reihe.</td><td>Ruthenium.</td><td>Rhodium.</td><td>Palladium.</td></tr>
</table>

Eine sehr dankenswerthe Zugabe zur Geschichte der Platinmetalle sind die neuen Analysirmethoden der Verfasser, besonders das Aufschliessungsverfahren des Osmium-Iridiums mit Baryumhyperoxyd, die neue Zerkleinerungsmethode für das Mineral und die nicht unbedeutende Zahl analysirter Platinerze. Besonders haben mich die Analysen der verschiedenen Varietäten von Osmium-Iridium interessirt, aus deren vergleichender Zusammenstellung sich ergiebt, dass die Menge des Ruthens in diesen Erzen mit der Menge des Osmiums steigt, mit der Menge des Iridiums jedoch sinkt, — ein Resultat, das sich auch bei meinen Untersuchungen unzweifelhaft herausgestellt hat, und das den näheren Zusammenhang des Ruthens mit dem Osmium beurkundet. Zugleich hat sich ergeben, dass das hellfarbene, stark glänzende Osmium-Iridium, welches in Schuppen und Tafeln erscheint, das an beiden Metallen reichste Erz ist, während das dunkelgraue, minder metallglänzende dendritische Erz oft sehr arm an Osmium und Ruthenium, nach meiner Erfahrung aber nie frei von Ruthen ist. Daher ist es mir aufgefallen, dass die Verfasser in zwei Proben solchen russischen Erzes gar kein Ruthenium gefunden haben. Der Grund liegt offenbar in der grossen Schwierigkeit das Ruthen zu erkennen, wenn es nur in geringen Antheilen im Erze vorkommt. Das Schmelzen mit Salpeter und Kali allein ist in diesem Falle nicht hinreichend das Ruthen nachzuweisen. In sehr osmiumreichen

Erzen ist nichts leichter als dieser Nachweis, denn das Osmium begünstigt das Aufschliessen des Ruthens und eine durch Salpeter und Kali aufgeschlossene Schmelze giebt eine tief orangenfarbene Lösung, welche fast kein Iridium enthält. Anders verhält es sich mit osmiumarmen Erzen, welche auch verhältnissmässig weniger Ruthen enthalten; diese geben, je nach dem Osmiumgehalte, entweder hellgelbe, dunkelgrüne oder sogar ganz blaue Lösungen, welche viel Iridium als iridiumsaures Kali gelöst enthalten, so dass in einer blauen Lösung der geringe Antheil von Ruthen durch die Farbe des Iridiums gänzlich maskirt wird. Auch geht beim einmaligen Schmelzen des Erzpulvers nicht der ganze Ruthengehalt in die wässrige Lösung, sondern ein namhafter Antheil bleibt dem ungelösten aufgeschlossenen iridiumsauren Kali anhaften. Noch ungünstiger stellt sich die Methode heraus, wenn das Untersuchungsobject gar kein Osmium enthält, wenn man, wie es die Verf. gethan haben, das Osmium zuvörderst entfernt und dann erst das rückständige ruthenhaltige Iridium mit Kali und Salpeter schmilzt. Diese den Verf. möglicher Weise noch unbekannten Verhältnisse können der Grund sein, warum denselben bei den Analysen das Ruthen entgangen ist. In solchen Fällen, wo das Ruthen durchs Schmelzen mit Kali und Salpeter nicht mit Sicherheit nachzuweisen und von den anderen Metallen zu trennen ist, bediene ich mich einer anderen, schon früher von mir mitgetheilten Methode, nämlich der Fällung des Ruthens aus der Chloridlösung der Metallgemische mittelst geringen Zusatzes von Ammoniak und Sieden. Diese Methode hat ebenfalls das Missliche, dass sie nur bei einem bedeutenden Ruthengehalte gelingt. Man hat aber dabei den Vortheil, dass man durch fractionirte Krystallisation, oder durch fractionirtes Ausziehen mit Wasser den grösseren Theil der anderen, die Fällung störenden Metalle entfernen, und somit eine an Ruthenium reichere, fällbare Lauge erhalten kann, in welcher das Ruthen nicht nur nachzuweisen, sondern auch quantitativ, wenn gleich nur approximativ, zu bestimmen ist. Dazu ist aber die

Kenntniss folgender Verhältnisse, auf welche sich das Ganze basirt, nothwendig.

1) Das Ruthen wird in seiner Lösung, wo es als Sesquichlorür vorkommt, aus nur sehr schwach mit Ammoniak alkalisch gemachten Lösungen beim Sieden als Sesquioxydul mit schwarzer Farbe gefällt, ebenso verhält sich das Osmiumchlorid, es fällt aber dabei OsO_2 nieder. Die übrigen Metalle werden dabei nicht gefällt (besonders das Iridium nicht). Auch das rothe Chlorid des Ruthens wird ebenfalls als Oxydhydrat, $RuO_2, 5HO$, mit ochergelber Farbe, aber nicht vollständig gefällt; bei Gegenwart von Sesquichlorür ist die Fällung des Chloridsalzes sicherer. Kali verhält sich wie Ammoniak, ist aber minder rathsam, weil es sehr leicht das Oxyd (RuO_2) löst. Enthält jedoch die Lösung viel Iridium, so erfolgt keine Fällung, aber man kann aus dem Verhalten derselben unzweifelhaft erkennen, ob in dem Iridium Ruthen vorkommt oder nicht. Reine Iridiumlösung wird nämlich, wenn sie kein Ruthen enthält, durch Zusatz eines Ueberschusses von Kalilösung oder Ammoniak sogleich farblos, und verharrt längere Zeit in diesem Zustande, bleibt vollkommen durchsichtig und nimmt erst nach mehreren Tagen eine schön blaue Farbe an. Enthält das Iridium nur Spuren von Ruthen, so wird die Farbe zwar heller aber verschwindet nicht, ist dann gelbbraun oder röthlich und entfärbt sich erst nach einiger Zeit, unter Trübung und Absetzen eines bräunlichen oder gelblichen geringen Niederschlages. Enthält das Iridium mehr Ruthenium, doch nicht so viel, dass eine sichtbare Fällung erzielt werden kann, dann thut sich die Gegenwart des Ruthens, besonders bei Anwendung von Kalilösung, dadurch kund, dass die Flüssigkeit nach einiger Zeit tief purpurroth wird. Diese Reactionen sind die sichersten Mittel das Ruthen qualitativ nachzuweisen.

2) Die Iridiumchlorid-Doppelsalze sind mit den Sesquichlorür-Doppelsalzen des Ruthens nicht isomorph, sie krystallisiren daher nie zusammen, sondern gesondert. Letztere sind bedeutend leichtlöslicher, fallen daher aus einer Lösung des Ruthensesquioxydules in Salzsäure durch Salmiaklösung nicht so leicht heraus, als das Iridiumsalz

aus einer Iridiumchloridlösung. Auch sind die Krystalle des Iridiumsalzes bedeutend grösser als die des Ruthens, was auch von Einfluss auf die leichtere Löslichkeit des Ruthensalzes ist. Beide sind, wenn sie sich erst krystallinisch gebildet haben, völlig unlöslich in verdünnter Salmiaklösung, was ein sehr geeignetes Mittel ist, sie von Rhodiumsalzen und den Salzen des Palladiumchlorürs (nicht Chlorides) gänzlich zu befreien, da diese ziemlich leicht löslich darin sind.

3) Das Ruthenchlorid-Doppelsalz ist isomorph mit dem Iridiumsalze, es kann als isomorpher Bestandtheil in die Iridiumverbindung eingehen. Dieses Salz bildet sich stets in geringer Menge neben dem Sesquichlorürsalze beim Auflösen des Ruthensesquioxyduls in Königswasser, es bildet sich in um so grösserer Menge, je mehr Königswasser angewendet worden war. Da es aber unter allen Doppelsalzen der Platinmetalle das leichtlöslichste ist, so bleibt es, selbst bei Gegenwart von viel Iridium, beim Herauskrystallisiren der Salze grösstentheils in der Mutterlauge.

Methode der fractionirten Fällung und Krystallisation. Das Osmiumiridium wird wie gewöhnlich mit Salpeter und Kali aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser aufgeweicht, dann sehr vorsichtig mit Schwefelsäure neutralisirt, um die gelösten Metallsäuren zu fällen, doch so dass die Lauge noch schwach alkalisch reagirt, etwas Alkohol hinzugefügt und dann gekocht. Das Ganze wird auf einem Filter gesammelt und möglichst gut ausgewaschen, um die Kalisalze zu entfernen. Im oxydirten schwarzen Metallpulver bleibt aber noch viel Kali als saures iridiumsaures Kali zurück, welches beim späteren Auflösen des Metallpulvers hinreicht, den grössten Theil des Iridiums in das Chloriddoppelsalz umzuwandeln. Man dampft daher die filtrirte Lösung des Oxydpulvers in Königswasser stark ein, wobei alles Osmium als Säure entweicht, und lässt dann erkalten und einige Zeit ruhig stehen. Der grösste Theil des Iridiums hat sich als Doppelsalz ausgeschieden und die Lauge enthält alles Ruthen schon in mehr concentrirtem Zustande mit freilich noch vielem Iridium. Zu dieser ab-

filtrirten Lauge setzt man Salmiakpulver, wobei abermals sich viel Iridium als *schwarzer* krystallinischer Niederschlag des Doppelsalzes ablagert. In der nun zurückbleibenden Lauge befindet sich gewöhnlich das Ruthen schon so angehäuft, dass es durch Fällung vom Iridium getrennt werden kann. Man dampft nun unter Zusatz von noch mehr Salmiak die Lösung stark ein bis sich dieselbe zu entfärben beginnt und das meiste der Platinmetalle in Form von Doppelsalzen sich ausgeschieden hat, dann lässt man das Ganze einige Tage stehen, sammelt den Rest auf einem Filter und wäscht mit Salmiakwasser aus, wobei alles Eisen und Kupfersalz entfernt wird (Rhodium findet sich dabei nicht), und ein ruthenhaltiges Iridiumsalz zurückbleibt, welches gelöst und mit einem Zusatze von etwas Ammoniak beim Kochen Ruthensesquioxydul fallen lässt.

Methode des fractionirten Ausziehens. Man verfährt im Allgemeinen auf gleiche Weise wie bei der ersten. Man lässt die ersten Quantitäten des Kaliumdoppelsalzes, die gewöhnlich kein Ruthenium enthalten, herauskrystallisiren und trennt dann die Lauge. Diese raucht man mit dem gehörigen Zusatze von Salmiak fast bis zur Trockne ab und wäscht zur Entfernung von Eisen und Kupfer mit concentrirter Salmiaklösung aus. Das ruthenhaltige Iridiumsalz übergiesst man unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure (damit sich die später lösende Ruthenverbindung nicht zersetze) in einer flachen Schale mit sehr wenigem Wasser und lässt einen Tag hindurch stehen. Dann filtrirt man die Lösung ab. Diese enthält das meiste Ruthensalz und giebt auf die angegebene Weise mit Ammoniak erhitzt einen starken schwarzen Niederschlag des Ruthensesquioxyduls, ohne dass sich die Lauge stark färbt. Das auf dem Filter zurückbleibende ungelöst gebliebene ruthenhaltige Iridiumsalz wird in die Schale hineingespült und einer nochmaligen Ausziehung mit wenigem Wasser unterworfen, diese Operation aber so oft wiederholt, bis die Lösungen nicht mehr Ruthenium anzeigen und man auf reines Iridiumsalz stösst. Alle Niederschläge von Ruthen sammelt man in einem gemeinsamen Filter. Es ist noch nicht ganz rein, sondern enthält geringe Antheile von Iri-

dium, allein dieses Mehr von Iridium compensirt sich durch den Verlust, den man auf alle Fälle beim Fällen der an Iridium reichen Lösungen erleidet, wobei stets ein Antheil ungefällt in Lösung bleibt. Die ersten Auszüge sind, wie gesagt, die an Ruthen reichsten, sie geben die reichlichsten und mehr reinen Niederschläge, ohne dass sich die Lauge stark färbt; die späteren geben bei der Fällung die charakteristische tiefrothe Färbung eines Gemenges von Iridium- und Ruthensalzen. Später verliert sich auch diese Reaction, aber die Lösungen zeigen dessen ungeachtet noch die oben angeführten Ruthenreactionen. Für diese letzteren ist es thunlicher sie nicht zu erhitzen, sondern mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, wobei sie sich nach einiger Zeit trüben und einen hellbraunen oder gelben geringen Niederschlag geben, der theils ein Gemenge von Ruthensesquioxydul mit Oxyd, theils nur letzteres ist. Es fängt sich nämlich zuletzt das leichter lösliche, als isomeren Bestandtheil Ruthenchlorid enthaltende Iridiumsalz zu lösen an, und aus diesem fällt das Ammoniak, ohne Iridium abzuscheiden, das gelbe Ruthenoxyd.

Dieser weitläufigen Methode habe ich mich bedient, um aus ärmeren Erzen, wenn mir keine reicheren zu Gebote standen, das Ruthenium darzustellen. Ich musste aber auch beim Mangel besserer Methoden sie zu Analysen verwenden. Erst nach Entdeckung der flüchtigen Ruthenhypersäure könnte eine einfachere exactere Methode in Anwendung kommen, welche auf die Flüchtigkeit dieser Verbindung basirt werden könnte, vorausgesetzt, dass die Gegenwart des Iridiums nicht hindernd auf die Bildung der Säure influire. Die von mir schon vor 10 Jahren gemachte Erfahrung, dass eine Ruthenlösung, wenn sie mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt wird, alles Ruthen als flüchtige Verbindung verliert, giebt uns den Hinweis zu einer solchen Methode, welche aber ebenfalls nicht ganz einfach sein könnte, da die erst in neuester Zeit erkannte Flüchtigkeit einer Ruthenverbindung gewisse Vorsichtsmaassregeln zur Verhütung von Verlusten durch Verflüchtigung nothwendig macht. Schmilzt man nämlich

Ruthenium mit Kali und Salpeter, so findet kein wahrnehmbarer Verlust statt. Ein mit Alkohol getränkter Papierschnitzel schwärzt sich nicht, wenn man ihn längere Zeit über der heissen Masse hält, auch bemerkt man keinen Geruch nach Ruthenhypersäure, nur beim Auflösen der Masse tritt dieser, wenn gleich schwach, hervor. Löst man das aus dieser Lösung durch Alkohol gefällte Ruthensesquioxydul in Salzsäure, so löst es sich ohne Bildung einer flüchtigen Ruthenverbindung. Löst man aber in Königswasser, so hat man grosse Verluste zu fürchten, weil sich hier das Ruthen unter ähnlichen Bedingungen befindet, wie bei Einwirkung von chlorsaurem Kali mit Salzsäure. Man darf daher bei einer genauen Bestimmung des Ruthens niemals das Osmium durch Königswasser früher zu entfernen suchen, weil dabei stets Verluste an Ruthen möglich sind. Mit Berücksichtigung dieser Umstände liesse sich dann folgende Analysirmethode in Vorschlag bringen, immer vorausgesetzt, dass die anderen Metalle nicht störend auf den Erfolg einwirken könnten. Bei der Bestimmung des Ruthens müsste man stets eine grössere Quantität, als man gewöhnlich bei Analysen anzuwenden pflegt, nämlich mindestens 10 Grm. nehmen, und diese nur zur Bestimmung des Ruthens mit Vernachlässigung der übrigen Bestandtheile verwenden. Nachdem das gepulverte Erz mit Kali und Salpeter aufgeschlossen worden ist, müsste alles in Wasser Gelöste durch vorsichtige Neutralisation mit Säure unter Zusatz von Alkohol und Erwärmen gefällt und das aufgeschlossene schwarze Metallpulver zur Entfernung des *Salpeters* und der Kalisalze gut ausgewaschen werden. Dieses Pulver müsste man in Salzsäure lösen und dann in einer Retorte mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhitzen, während man die flüchtigen Producte in mit Alkohol versehenen Vorlagen condensirt. Auf diese Weise würde man zwar das Ruthen zugleich mit dem Osmium erhalten, allein die Trennung derselben würde sich wohl ermöglichen, und zwar schon durch den Alkohol selbst, welcher die Ruthensäure sogleich zersetzt, während es die Osmiumsäure erst *nach längerer Zeit reducirt*, oder man könnte auch beide

aus der Lösung mit HS fällen und die Schwefelverbindungen in einem Platinschiffchen mit Sauerstoff in der Hitze behandeln, wobei Schwefel und Osmium als Säuren entweichen und Ruthen als Oxyd zurückbleiben würden. Wie gesagt ist das hier Angeführte nur ein Vorschlag, den ich in der Absicht gemacht habe, dass andere Chemiker, namentlich die französischen, welchen Ruthen zu Gebote steht, und welche sich für die Analyse des Osmium-Iridiums so sehr interessirt haben, vielleicht Veranlassung nehmen könnten, wenn ihnen diese Abhandlung zu Gesichte kommen sollte, derartige Untersuchungen anzustellen*). Mir liegen jetzt derartige analytische Untersuchungen weniger am Herzen, weil ich mit der Lösung anderer Aufgaben beschäftigt bin.

B. Ueber das Rhodium im Vergleich zum Iridium.

a) Ueber die Oxydationsstufen des Rhodiums.

Diese Untersuchung schliesst sich unmittelbar an meine frühere Arbeit über diese Metalle, welche ich in meinen Beiträgen niedergelegt habe, an, und namentlich an zwei darin angeführte Reactionen, die des Kali bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkohol auf die Lösung des Rhodiumsesquichlorürs, und die Einwirkung des Chlors auf die Lösung des Rhodiumsesquioxyduls in Kali.

Als besonders charakteristisch für das Rhodium hatte ich angeführt, dass eine Rhodiumlösung bei Einwirkung von Kali und etwas Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur sich schwärzt und alles Rhodium, wahrscheinlich als reducirtes Metall, herausfallen lässt. Diesen Nieder-

---

*) Es ist eine bekannte Thatsache, dass die deutschen wissenschaftlichen Zeitschriften von den Franzosen weniger benutzt werden, als *vice versa*. Einen neuen Beweis dafür liefert die vortreffliche Abhandlung der Herren Sainte-Claire-Deville und Debray, da in dieser sich nur sehr wenig von dem, was in neuester Zeit in Beziehung näherer Kenntnisse über die Platinmetalle hinzugekommen ist, vorfindet, denn die Vergleiche einiger Platinmetalle mit Zinn, Silber etc. wären nicht aufgestellt worden, wenn das Neuere darüber ihnen bekannt gewesen wäre.

schlag habe ich aber später untersucht und gefunden, ungeachtet seiner Unlöslichkeit in Säuren (was jene frühere Annahme rechtfertigt), ein schwarzes Rodiumsesquioxydulhydrat von minderem Wassergehalte als das gelbe ist, dem nur Spuren reducirten Rhodiums beigemengt sind. Später bemerkte ich, dass auch ohne Concurrenz von Alkohol dieses schwarze Hydrat sich bildet, wenn man nämlich die Lösung des Rhodiumsalzes mit sehr concentrirter Kalilauge erhitzt. Dieses Hydrat hat nach dem sorgfältigen Auswaschen und Trocknen sehr bemerkenswerthe Eigenschaften.

In noch feuchtem Zustande ist es zwar gallertartig und schwarz von Farbe, schwindet aber beim Trocknen gleich der Thonerde und stellt nun bräunlich schwarze mattglänzende Stücke von bedeutender Schwere dar, welche einen muschligen Bruch haben und sich sehr indifferent gegen Lösungsmittel verhalten. Nur Salzsäure löst etwas mit der Farbe des schön rothen Sesquichlorürs auf, während das Meiste ungelöst zurückbleibt. Erhitzt man dieses Hydrat in einem Platintiegel, so erfolgt unter plötzlichem Erglühen eine scheinbare Reduction, denn es bleibt ein dunkelgraues Metallpulver zurück, welches aber kein Metall, sondern ein Oxyd ist, das bei der Analyse auf ein Aequivalent Metall ein Aequivalent Sauerstoff enthielt, also das lang gesuchte wasserleere Oxydul des Rhodiums RhO ist. Es ist viel wahrscheinlicher, diesen Körper für das Oxydul als für Rh, Rh_2O_3 zu halten, denn sonst müssten die Analysen nicht übereinstimmend ausfallen. Freilich lässt sich der Beweis für die erste Ansicht nicht direct führen, weil das Oxyd gänzlich indifferent gegen Säuren ist.

Die Analyse des ursprünglichen schwarzbraunen Hydrates hat zur Formel $Rh_2O_3 + 3HO$ geführt.

Es wäre zur Erklärung mancher Erscheinungen von grossem Vortheile, wenn man dieses Hydrat als das des Rhodiumoxyduls $= RhO + 2HO$ betrachten könnte, denn dann würde es sich aufklären, woher es kommt, dass dieses Hydrat in Säuren, besonders in Salzsäure unlöslich ist, nämlich deswegen, weil keine Chlorürverbindung des Rhodiums möglich ist, eine Verbindung, welche auch nicht

auf anderen Wegen herzustellen war. Aber die Analyse spricht dagegen, auch könnte man sich keine Vorstellung davon machen, wie das Aetzkali im Stande sei das Rhodiumsesquioxydul zu Oxydul zu reduciren, wenn anders nicht das Kali darauf eben so wirke, wie es auf das Iridiumchlorid einwirkt, nämlich dieses erst in Sesquichlorür umwandelt und dann das Sesquioxydulhydrat ausscheidet. Bei dem Rhodium wird eine solche Annahme durch kein anderes Factum unterstützt*).

Wenn man eine Lösung des Iridiumsesquichlorürs oder seiner Doppelsalze auf ähnliche Weise behandelt wie die Rhodiumlösungen, so stellen sich ähnliche Erscheinungen ein und man erhält ein ähnliches schwarzes Hydrat, das eben so wie jenes zusammengesetzt ist, eben so unlöslich in Säuren sich erweist und nur an concentrirte Salzsäure etwas schwach olivengrün gefärbtes Sesquichlorür abgiebt. Leider habe ich nichts mehr davon vorräthig, da es zur Analyse verbraucht ist, um sein Verhalten in der Hitze zu prüfen, ein Verhalten, das ich erst später beim Rhodium bemerkte. Bei der Darstellung desselben muss man etwas Alkohol zusetzen, um zu verhindern, dass nicht ein geringer Theil des Hydrats in Oxyd übergehe und blau werde.

Wir hätten demnach für das Rhodium folgende Oxyde:

---

*) Das interessante Factum, dass Kali die Iridiumchloriddoppelsalze in Sesquichlorür umwandelt und zwar durch Chlorentziehung, welches die Entfärbung der tief braunroth gefärbten Chloridlösungen durch die Einwirkung des Kali genügend erklärt, unterliegt keinem Zweifel. Die aus den Chloridsalzen dadurch hervorgehenden olivengrünen Sesquichlorürsalze sind analysirt worden und haben sich als solche erwiesen. Aber es giebt noch einen anderen Beweis für diese Reaction, den ich noch schuldig geblieben bin und den ich hier noch nachhole. Versetzt man eine Iridiumchloridlösung mit so viel Kali, bis dieselbe sich entfärbt hat, und thut man eine schwefelsaure Indigolösung hinzu, so entfärbt sich diese, zum Beweise, dass sich unterchlorige Säure gebildet habe. Thut man zu einer entfärbten Lösung von Iridium vorsichtig eine Säure hinzu, so dass das überschüssige Kali gesättigt wird, so fällt sogleich blaues Iridiumoxyd heraus, in Folge der Oxydation des in Kali gelösten Sesquioxyduls durch die freigewordene chlorige Säure.

1) *Oxydul*, RhO, jenes wasserleere metallglänzende aue Pulver.

Analyse. 0,873 Grm. Oxydul gaben 0,756 Grm. Rh. 540 Grm. gaben 0,555 Grm. Rh.

In 100 Theilen:

		Berechnet.	Nach dem Versuch.	
Rh	52,20	86,71	1) 86,59	2) 86,72
O	8	13,29	13,41	13,28
	60,2	100		

2) *Sesquioxydul.* a) *Wasserleeres* erhält man beim Ertzen des reinen salpetersauren Rhodiumsesquioxyduls im atintigtiegel, bis zur völligen Zerstörung der Säure. Das lz bläht sich stark auf und hinterlässt eine poröse hwammige, metallglänzende Masse von grauer Farbe, elche vollkommen indifferent und unlöslich in Säuren ist.

Analyse. 0,840 Grm. gaben bei der Analyse 0,684 etall.

In 100 Theilen:

			Berechnet.	Nach dem Versuch.
Rh_2O_3 =	2Rh	104,4	81,30	81,42 Rh.
	3O	24	18,70	18,58 O.
		128,4	100	

b) *Schwarzbraunes Hydrat*, $Rh_2O_3 + 3HO$, ist der oben schriebene Körper.

Analyse. I. 0,876 Grm. gaben 0,585 Rh; 0,159 Grm. O; 0,131 Grm. O.

II. 0,935 Grm. gaben 0,627 Rh; 0,166 Grm. HO; 0,142 m. O.

In 100 Theilen:

		Berechnet.	Nach dem Versuch.	
2Rh	104,4	67,18	1) 66,78	2) 67,05
3O	24	15,44	14,95	15,18
3HO	27	17,38	18,15	17,75
	155,4	100		

c) Das *gelbe Hydrat*, $Rh_2O_3 + 5$ aq. Dieses ist das von r schon früher beschriebene gewöhnliche Hydrat von emlich stark basischen Eigenschaften, so dass es sich ter allen Oxyden der Platinmetalle am besten zur Darllung von Sauerstoffsalzen eignet. Es zeigt ausser den hon mitgetheilten Verhältnissen noch manches Eigenümliche, *was nicht zu* übersehen ist. Mit Sauerstoff-

säuren, in welchen es als Oxyd vorhanden ist, bildet es stets gelbe, nie rothe Salze, welche ausnahmsweise manchmal farblos sind; sie haben einen adstringirenden, keineswegs bitteren Geschmack, der nur den Verbindungen mit Haloiden eigen ist. Bei Einwirkung von Alkalien wird das Oxyd sogleich gefällt, während die Chlorürverbindung erst nach einiger Zeit, nachdem sich die Lösung gelb gefärbt hat, das Oxyd durch Kali fallen lässt. Diese Verhältnisse erklären einige Erscheinungen, über die man sich früher keine Rechenschaft geben konnte, namentlich woher es kommt, dass eine Auflösung des Rhodiumsesquioxyduls in Salzsäure anfangs citronengelb erscheint und erst beim Concentriren die schöne rothe Farbe annimmt. Berzelius schwankte zwischen zwei Meinungen, und zwar ob nicht die gelbe Lösung eine besondere isomere Modification des rothen Salzes, oder eine noch nicht zu Chlorid gewordene Lösung des Oxydes in Salzsäure sei. Letzterer Ansicht schliesse ich mich unbedingt an und habe dafür meine Beweisgründe. Löst man nämlich das Sesquioxydul in Salzsäure bis zur Sättigung auf, so hat die Lösung einen adstringirenden Geschmack und Alkalien fällen sogleich das Oxyd heraus, während eine bis zur Röthung abgedampfte Lösung den bitteren Geschmack und die Reactionen des Chlorides zeigt. Behandelt man das Oxyd an Stelle der gewöhnlichen Salzsäure mit der concentrirtesten, so erhält man gleich anfangs eine rothe Lösung des Chlorides mit allen seinen Eigenschaften. Auf Grundlage dieser Facten lässt sich noch eine andere Erscheinung, welche bisher räthselhaft blieb, ebenfalls genügend erklären, nämlich die, dass sich das blaue Iridiumoxyd anfangs mit blauer Farbe löst, und ohne Entwickelung von Chlor, dann grün und zuletzt rothbraum von Farbe wird, was die Veranlassung zur Annahme verschieden gefärbter isomerer Modificationen von Iridiumchlorid war, während doch die Erklärung sehr nahe liegt. Die blaue Flüssigkeit ist eine Lösung des blauen Oxydes in Salzsäure, die braune ist das Chlorid und die grüne ein Gemenge beider. Behandelt man die blaue Lösung mit Kali, so fällt sogleich wieder das blaue Oxyd heraus, die braun-

rothe aber, das Chlorid, wird dadurch entfärbt und in Sesquichlorür umgewandelt.

Das Rhodiumsesquioxydul löst sich in einigen Säuren sehr leicht auf, wie in Schwefelsäure, schwefliger Säure, Salz- und Salpetersäure, Essigsäure, Rhodanwasserstoffsäure, in anderen nur sehr wenig oder gar nicht, wie Borsäure, Phosphorsäure, Weinsäure und Blausäure. Die Essigsäure, obgleich sie das frisch dargestellte, noch feuchte Hydrat ziemlich leicht löst, wirkt doch sehr wenig auf das getrocknete Hydrat $Rh_2O_3, 5HO$. Es ist daher nicht ganz unwahrscheinlich, dass noch ein Hydrat mit mehr Wasser, möglicherweise mit 6 Aeq., existirt.

Man hat bisher noch kein Iridiumsesquioxydulhydrat gekannt, und das oben angeführte schwarze mit dem schwarzen Rhodiumsesquioxydulhydrat gleich zusammengesetzte Hydrat ist das erste Beispiel der Art; aber es existirt ohne Zweifel auch ein Hydrat mit 5 Aeq. Wasser vom Iridiumsesquioxydul, obgleich der directe Nachweis sehr schwierig ist. Wenn man nämlich eine Lösung irgend eines der Doppelsalze des olivengrünen Iridiumsesquichlorürs mit geringen Antheilen von Aetzkalilösung vermischt und in gut verschlossenen, ganz mit der Lösung gefüllten Flaschen einige Zeit stehen lässt, so erhält man einen gelblichen ins Olivengrüne spielenden Niederschlag, welcher dieses Hydrat ist, dem nur geringe Antheile von dem unzersetzten Salze anhängen. Es ist aber nicht möglich, dieses Hydrat unverändert auf einem Filter zu sammeln und gehörig auszuwaschen, um es für die Analyse vorzubereiten, da es eben so oxyphorisch als das Eisenoxydulhydrat ist und unter Sauerstoffabsorption blau und theilweise in Oxyd übergeführt wird, auch enthält es stets etwas Chlor und Kali, von welchem es nicht befreit werden kann, denn der geringste Ueberschuss von Kali löst es sogleich auf, so dass bei Anwendung von mehr Kali beim Versuch seiner Darstellung gar kein Niederschlag erfolgt, sondern alles gelöst bleibt. Es ist also dieses hellfarbene Iridiumsesquioxydulhydrat noch leichter in Kali löslich, als das ähnlich zusammengesetzte Hydrat des Rhodiumsesquioxyduls. Nur wenn diese Lösung län-

gere Zeit an der Luft gestanden und Sauerstoff angezogen hat, fängt sich das in Kali unlösliche Iridiumoxyd ($IrO_2 + 2HO$), unter Blaufärbung der Flüssigkeit, abzuscheiden an.

Da nicht anzunehmen war, dass sich das hellfarbene Hydrat in Kalkwasser lösen werde, so versuchte ich an Stelle des Kali Kalkwasser zur Darstellung desselben zu benutzen und löste in zuvor ausgekochtem und erkaltetem Kalkwasser so viel Iridiumsesquichlorürsalz auf als nöthig war, dass ein bedeutender Ueberschuss an Kalk, mehr als zur Zerlegung des Salzes erforderlich ist, vorhanden war. In der gut verschlossenen, mit der Flüssigkeit ganz gefüllten Flasche bildete sich nach einiger Zeit ein sehr ansehnlicher Niederschleg von heller, etwas schmutzig gelber Farbe, aber auch dieser wurde an der Luft bläulich, doch nicht so stark wie der frühere, enthielt zwar kein Chlor, aber dafür eine namhafte Menge Kalkhydrat, so dass auf 1 Aeq. Ir_2O_3 3 Aeq. Kalk vorkamen, also eine bemerkenswerthe Verbindung von Iridiumsesquioxydul mit Kalk.

Ich muss bemerken, dass ich nur vorläufig hier Mehreres vom Iridium, des Vergleichs mit dem Rhodium wegen, anführe, dass ich aber in einem anderen Aufsatze, in welchem ich mich vorzugsweise über das Iridium verbreiten werde, das Specielle und die analytischen Resultate, welche noch nicht vollständig vorliegen, mitzutheilen gedenke.

Die Entdeckung des schwarzen Rhodiumsesquioxydulhydrates führte mich unmittelbar zur Wiederholung schon früher angestellter Versuche über die Einwirkung des Chlors auf das in sehr concentrirter Kalilösung aufgelöste gelbe Rhodiumsesquioxydulhydrat, weil ich aus jener Entdeckung erst eine klarere Anschauung über die dabei wahrgenommenen Erscheinungen gewann. Bei dieser Einwirkung des Chlors stellt sich, unter starker Erwärmung, gleich anfangs ein schwarzbrauner gallertartiger Niederschlag ein, den ich früher für ein höher oxydirtes Rhodiumoxyd, durch das Chlor entstanden, hielt, allein er ist nichts anderes, als das oben angeführte schwarzbraune

Rhodiumsesquioxydulhydrat, entstanden durch die Wärmeentwickelung bei Einwirkung des Chlors auf das Kali. Erst später beginnt die höhere Oxydation des Rhodiums, wobei der Niederschlag mehr und mehr seine gallertartige Beschaffenheit verliert, heller von Farbe wird und endlich nach sehr langer Einwirkung, bei welcher man stets von Neuem Stücke von Aetzkali hinzuthut, pulverförmig erscheint und eine grüne Farbe annimmt; zugleich färbt sich die Lauge bei dieser anhaltenden Einwirkung schön *dunkelviolettblau* was ich früher bei minder anhaltender Einwirkung nicht bemerkt hatte. Es wurde nun der Niederschlag und die Lauge gesondert jedes für sich untersucht.

Der erstere war, wie ich schon in meinen Beiträgen angeführt habe, ein höheres Oxyd des Rhodiums, das sich aber wie ein Hyperoxyd verhält; es löst sich nämlich mit tief blauer (wenn es sehr lange mit Chlor behandelt worden) oder chromgrüner ins Blaue spielender Farbe in Salzsäure unter starker Chlorentwickelung auf, und diese setzt sich so lange fort, bis nach längerer Zeit (beim Erhitzen sehr schnell) sich die Lösung in die schöne tiefrothe des Rhodiumsesquichlorürs verwandelt hat. Die Analyse dieses Oxydes ergab auf 1 Aeq. Rhodium 2 Aeq. Sauerstoff (früher hatte ich weniger bekommen, weil die Einwirkung des Chlors nicht vollständig gewesen war), einige Proben gaben auch etwas mehr als 2 Aeq. O. Die blaue Flüssigkeit hielt sich ziemlich lange unzersetzt, aber unter Entwickelung von Gasbläschen schied sich nach einiger Zeit ein blauer Niederschlag ab, indem sich die Flüssigkeit entfärbte. Jener wurde beim Trocknen grün und war in das grüne Oxyd übergegangen. Beim vorsichtigen Neutralisiren der blauen alkalischen Lösung mit Salpetersäure fiel ein blauer flockiger Niederschlag heraus, welcher im frisch dargestellten Zustande sich leicht mit blauvioletter Farbe unter Chlorentwickelung in Salzsäure löste, und diese Lösung ging beim Erhitzen ebenfalls unter Chlorentwickelung in das rothe Rhodiumsesquichlorür über. Wurde aber der Niederschlag getrocknet, so ging seine blaue Farbe in die grüne über. Auf Grundlage der Ana-

lyse des grünen Oxydes lassen sich diese Erscheinungen auf eine befriedigende Weise deuten. Das durch die Einwirkung des Chlors höher oxydirte Sesquioxydul ist nicht in ein höheres Oxyd, nicht in ein Hydrat von RhO_2, sondern in eine Verbindung von Rhodiumsesquioxydul und Rhodiumsäure übergegangen $= Rh_2O_3 + RhO_3$, eine Verbindung, welche procentisch gleich mit RhO_2 zusammengesetzt ist. Die grüne Farbe des Oxydes spricht ganz unzweideutig für diese Ansicht, weil aus der gelben des Oxydes und der blauen der Säure die grüne Farbe der Verbindung hervorgehen musste. Auch verhält sich dieser grüne Körper gegen Salzsäure wie eine Metallsäureverbindung. Die blaue Lösung ist rhodiumsaures Kali mit grossem Ueberschuss von Kali. In dieser Lösung, bei so viel chlorsaurem und unterchlorsaurem Salze, lässt sich die Zusammensetzung dieser blauen Oxydationsstufe des Rhodiums nicht bestimmen, auch ist die blaue fällbare Verbindung, offenbar die Rhodiumsäure, ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen ebenfalls nicht der Analyse zu unterwerfen, allein alle Analogien sprechen dafür dass diese blaue Verbindung nichts anderes als Rhodiumsäure $= RhO_3$ sein kann, denn aus ihr geht durch Reduction die grüne Verbindung RhO_2 hervor, die blaue Farbe der Kaliverbindung ist der des blauen iridiumsauren Kali ähnlich, und wenn man Mangan-, Eisen-, Osmium- und Rutheniumoxyde auf ähnliche Weise mit Chlor behandelt, erhält man die entsprechenden Metallsäuren RO_3 und später, wenn noch sauerstoffreichere existiren, auch diese. Die Entdeckung der Rhodiumsäure hat mich zu der der Ruthenhypersäure geführt. Aus diesen Versuchen geht nun auch hervor, woher es kommt, dass es bisher keinem Chemiker, welcher sich mit den Platinmetallen beschäftigt hat, gelungen ist, eine Chloridverbindung des Rhodiums $RhCl_2$ darzustellen. Es geht ferner aus diesem abermals die grosse Aehnlichkeit des Iridiums mit dem Rhodium hervor, indem beide gleich gefärbte Säuren bilden. Hieran knüpft sich ganz unwillkührlich die Frage: Ist nicht auch das blaue Iridiumoxyd IrO_2 ebenfalls wie das grüne Rhodiumoxyd eine Verbindung der blauen Iridiumsäure mit dem

nur wenig gefärbten Sesquioxydule des Iridiums, nämlich $Ir_2O_3 + IrO_2$? Alle Erscheinungen liessen sich bei dieser Annahme so genügend erklären, wie bei der Annahme des Oxydes IrO_2. Aber die Entstehungsweise desselben ist eine andere und es würde ganz ohne Analogie sein, dass ein Metalloxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur durch Aufnahme von O aus der Luft theilweise in eine Metallsäure übergehen könne. Von der anderen Seite aber kommen gerade bei den Platinmetallen solche Ausnahmsfälle nicht selten vor, so namentlich ist folgender Ausnahmsfall einer der merkwürdigsten. Es geht nämlich fein zertheiltes Osmium, wenn es längere Zeit mit Luft in Berührung ist, wie mehrere Chemiker beobachtet haben, theilweise in Osmiumsäure über, ein Factum, das Berzelius zwar geleugnet hat, von dem sich aber Jeder überzeugen kann, der das aus irgend einer Osmiumverbindung bei der Analyse gewonnene Osmium einige Zeit aufbewahrt und später einmal daran riecht.

Es ist schwer, obige Frage mit Sicherheit zu entscheiden, ich neige mich, die Analogie des Rhodiums mit dem Iridium im Auge behaltend, der Ansicht zu, dass das blaue Oxyd $Ir_2O_3 + IrO_3$ sei. Wenn es bei der Lösung in Salzsäure auch nicht wie die Rhodiumverbindung Chlor entwickelt, so ist das abhängig von dem Umstande, dass das Iridium eine constante Verbindung mit Chlor bildet, welche jene Menge von Sauerstoff gerade ersetzt, für das Rhodium aber eine solche Verbindung nicht existirt, und dieses Verhältniss eben bildet den wesentlichen Unterschied dieser beiden in den meisten übrigen Beziehungen so ähnlichen Metalle, einen Unterschied, welchen ich zum Gruppencharakter benutzt habe. Auch beseitigt diese Annahme den beispiellosen Umstand, dass das Oxyd IrO_2 und IrO_3 gleichfarbig, nämlich von blauer Farbe, sind*).

*) Diese Auffassungsweise für die beiden Hydrate $RhO_2 + 2HO$ und $IrO_2 + 2HO$ findet auch in dem Umstande eine Unterstützung, dass ich nicht selten blaues Iridiumoxyd erhalten habe, das bei der Analyse mehr als 2 Aeq. O auf 1 Aeq. Ir enthielt. Dasselbe habe ich auch beim Rhodiumoxyde bemerkt.

Analysen.

1,002 Grm. gaben 0,596 Grm. Metall und 0,212 HO.

1,004 Grm. gaben 0,598 Grm. Metall und 0,216 HO.

Die Formeln $RhO_2 + 2HO$ und $Rh_2O_3, RhO_2 + 6HO$ sind von gleicher procentischer Zusammensetzung.

In 100 Th. nach Rechnung.			Nach Versuchen.	
Rh	= 52,2	60,55	I. 59,56	II. 59,56
2O	= 16	18,56	—	—
2HO	= 18	20,89	21,15	21,52
	86,2	100		

b) *Ueber die Salze des Rhodiums.*

a) *Chlorverbindungen.* Ich gebe hier nachträglich noch einige nicht ganz unwesentliche Facta zur Vervollständigung der schon bekannten Verbindungen.

1) *Wasserleeres Sesquichlorür*, Rh_2Cl_3, gewinnt man, wie bekannt, aus feingepulvertem Rhodiummetall beim längerem Erhitzen im Chlorgasstrome. Dieser bräunlichrothe, völlig indifferente, in allen Lösungsmitteln unlösliche Körper lässt sich auf eine andere Weise viel leichter darstellen. Wenn man nämlich irgend eines der bekannten rothen Rhodiumdoppelsalze mit concentrirter Schwefelsäure einige Zeit stark erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser giesst, so löst sich nur eine geringe Menge Rhodiumsalz, aber alles Alkali als schwefelsaure Verbindung in Wasser, während das unzersetzte Sesquichlorür nun als völlig unlöslich mit der Farbe des auf trocknem Wege dargestellten Chlorürs zurückbleibt. Nach dem Trocknen ist es wasserleer.

Auf ganz ähnliche Weise lässt sich aus den olivengrünen Iridiumsesquichlorürdoppelsalzen dass wasserleere unlösliche Iridiumsesquichlorür darstellen. Es ist ebenfalls unlöslich in Säuren und Alkalien und hat eine reine hellolivengrüne Farbe.

2) *Wasserhaltiges lösliches Rhodiumsesquichlorür*, $Rh_2Cl_3, 8HO$. Man löst durch Salpetersäure vom Kaligehalte befreites gelbes Sesquioxydul in Salzsäure und dampft im Wasserbade ab. Im trocknen Zustande stellt es eine dunkelrothe ins Braune spielende glasartige, an den Kanten durchscheinende Masse dar, welche keine Spur von Krystalli-

sation zeigt; sie ist sehr spröde, lässt sich leicht ohne Verlust aus der Schale herausschlagen, hat einen muschligen Bruch und lässt sich zu einem feinen rothen Pulver zerreiben. Sie ist minder hygroskopisch, als alle übrigen einfachen Chlorverbindungen der Platinmetalle, dessen ungeachtet geht ihr diese Eigenschaft nicht ab, denn sie zerfliesst nach Verlauf einiger Tage; daher ist sie auch ungemein leicht löslich in Wasser mit der schönen Farbe der Rhodiumsalze, sie ist ferner leicht löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether. Sie gehört zu den beständigsten Verbindungen der Platinmetalle, sie kann einer der Glühhitze nahe kommenden Temperatur ausgesetzt werden, ohne sich zu zersetzen, wird aber dabei wasserleer und unlöslich. Man kann sie mit concentrirter Schwefelsäure fast bis zum Sieden erhitzen, ohne dass Chlor ausgetrieben wird. Beim längeren Sieden geht sie in gelbes schwefelsaures Salz über.

Auch das *Iridiumsesquichlorür*, $Ir_2Cl_3 + 8HO$, kann auf ähnliche Weise gewonnen werden, wenn man das durch Salpetersäure von Kali befreite blaue Iridiumoxyd in Salzsäure löst und in diese dann bis zur Reduction des Chlorides in Chlorür Schwefelhydrogen hineinleitet und abdampft. Das Specielle behalte ich mir noch vor, da die analytischen Data mangeln.

Analyse des Rhodiumsalzes.

I. 0,665 Grm. gaben 0,245 Rh; 0,251 Cl; 0,169 Aq.
II. 0,912 Grm. gaben 0,334 Rh; 0,346 Cl; 0,232 Aq.

		In 100 Th. berechnet.	Nach dem Versuche. I.	II.
2Rh	= 104,4	36,90	36,84	36,62
3Cl	= 106,5	37,65	37,74	37,93
8HO	= 72	25,45	25,42	25,43
	282,9	100		

b) *Sauerstoffsalze des Rhodiums.* Diese bieten kein besonderes Interesse dar, da die meisten nicht gut krystallisiren und auch keine gut krystallisirbaren Doppelsalze bilden. Da man aber so wenige Sauerstoffsalze der Platinmetalle kennt und das Rhodiumsesquioxydul sich leicht mit Sauerstoffsäuren verbindet, so habe ich einige derselben dargestellt. Auch lassen sich nicht alle derselben rein darstellen, sondern nur

solche, deren Säuren die Salpetersäure auszutreiben vermögen. Dieser Umstand hat seinen Grund in dem Gehalte an Alkalien, wovon stets gegen 3—4 p.C. in dem Oxyde vorkommen, und welche durch Wasser, das mit Salpetersäure schwach sauer gemacht worden ist, ausgezogen werden können; aber dabei verbindet sich stets das Oxyd mit einem geringen Antheil von Salpetersäure, welche durch Auswaschen nicht fortgeschafft werden kann. Daher kann man aus diesem säurehaltigen Oxyde nur solche Salze rein darstellen, deren Säuren die Salpetersäure austreiben. Man könnte für die anderen schwächeren Säuren mit diesen das Alkali ausziehen, und so für jedes darzustellende Salz das Oxyd mit seiner eigenen Säure ausziehen, aber diese schwächeren Säuren ziehen nicht alles Alkali aus.

Schwefelsaures Rhodiumsesquioxydul, $Rh_2O_3, 3SO_3, 12HO$. Durch Lösen des Oxydes und Abdampfen dargestellt, etwa überschüssige Säure durch Alkohol entfernt. Das Salz bildet nur eine Krystallmasse von weisser, ins Citronengelbe spielender Farbe, saurem zusammenziehenden Geschmacke.

Analyse: 1 Grm. des Salzes gab 0,296 Rh; 0,324 SO_3; 0,314 Aq.

		In 100 Th. Berechnet.	Versuch.
2Rh	= 104,4	29,29	29,60
3O	= 24	6,72	—
$3SO_3$	= 120	33,67	32,40
12HO	= 108	30,32	31,40
	356,4	100	

Wird dieses Salz im Verhältniss von 1 Aeq. mit 3 Aeq. schwefelsaurem Kali zusammengebracht, so erfolgt unzweifelhaft eine Verbindung, denn das nicht ganz leicht lösliche Kalisalz löst sich in der Lösung des Rhodiumsalzes viel leichter als in Wasser, und während des Concentrirens scheiden sich keine Krystalle von schwefelsaurem Kali ab, sondern das Ganze trocknet zu einer hellgelben amorphen Masse ein.

Aber auf einem anderen Wege habe ich dieses Doppelsalz und zwar in unlöslichem Zustande durch Zufall erhalten.

Dieses Salz von der Formel $3KO, SO_3 + Rh_2O_3, 3SO_3$ erhielt ich aus der Mutterlauge bei Darstellung des Rhodidcyankaliums, welche eine grosse Menge dieses Salzes, das schwer vom gebildeten Chlorkalium zu trennen war, enthielt. Um das Rhodium aus dieser Lauge zu gewinnen, dampfte ich sie bis zur Trockne ein und kochte das Salz mit concentrirter Schwefelsäure eine längere Zeit. Beim Auflösen der Salzmasse in Wasser blieb ein gelbes etwas ins Röthliche spielendes, fein krystallinisches Pulver zurück, das nach dem Auswaschen und Trocknen sich bei der Analyse als unlösliches schwefelsaures Doppelsalz des Rhodiums erwies.

Analyse: 1,25 Grm. des Salzes gaben 0,258 Rh; 0,342 KO; 0,589 SO_3.

		In 100 Th. Berechnet.	Versuch.
2Rh	= 104,4	20,47	20,64
3KO	= 141,6	27,76	27,36
3O	= 24	4,71	—
$6SO_3$	= 240	47,06	47,12
	510	100	

Schwefligsaures Rhodiumsesquioxydul, $Rh_2O_3, 3SO_2 + 6HO$. Es wurde auf ähnliche Weise wie das schwefelsaure Salz dargestellt, nur löste sich das Oxyd schwieriger und langsamer in der Säure. Es ist dem schwefelsauren Salze ähnlich, etwas heller von Farbe, fast weiss, ohne deutliche Krystalle, eine krystallinische Masse, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen giebt es schweflige Säure und Schwefelsäure und ein Oxyd bleibt zurück. Auch dieses Salz giebt, mit schwefelsaurem Kali zusammengebracht, kein deutlich krystallisirbares Doppelsalz.

Analyse: 0,954 Grm. gaben 0,356 Rh; 0,328 SO_2; 0,188 HO.

		In 100 Th. Berechnet.	Versuch.
2Rh	= 104,4	37,50	37,31
$3SO_2$	= 96	34,47	34,38
3O	= 24	8,59	—
6HO	= 54	19,44	19,70
	278,4	100	

Doppelsalz von schwefelsaurem Kali mit schwefligsaurem Rhodiumsesquioxydul = $3KOSO_3, Rh_2O_3 3SO_3 + 6HO$. Ob-

gleich auf directem Wege kein gut krystallisirbares Doppelsalz zu erzielen war, so erhielt ich doch auf folgendem Umwege, den auch schon Berzelius eingeschlagen hat, ein fast unlösliches weisses Doppelsalz: Man behandelt eine Lösung von Kaliumrhodiumsesquichlorür mit einem grossen Ueberschuss von saurem schwefligsauren Kali, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann in der Hitze längere Zeit, bis der anfangs mit gelber Farbe sich ausscheidende Niederschlag weiss wird. Ich hielt anfangs dieses Salz für das längst gesuchte Oxydulsalz und habe auch meine Hoffnung zur endlichen Entdeckung in einer meiner Abhandlungen ausgesprochen, denn es war wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass nach Analogie des Verhaltens der übrigen Platinmetalle, des Platins, des Iridiums und Osmiums, hier eine Reduction eintrete, und diese konnte nur die zu Oxydul sein. Auch sprach das Verhalten dieses Salzes für diese Ansicht, denn mit Kali behandelt, blieb ein weisser, in Salzsäure farblos sich lösender Körper zurück, der erst beim Kochen sich roth färbte, wobei anzunehmen war, dass das leicht oxydirbare farblose Chlorür sich in Sesquichlorür umgewandelt habe. Aber die Analyse deckte den Irrthum auf, und nun erst wurde ich veranlasst, die Mutterlauge, aus der sich das Salz gebildet hatte, auf ihren Schwefelsäuregehalt zu prüfen. Dieser war sehr gering und stand in gar keinem Verhältnisse zu der Schwefelsäuremenge, welche bei ähnlicher Behandlungsweise der Salze anderer Platinmetalle, wo Reduction unzweihaft eintritt, sich bildet. Es hatte sich also keine Reduction eingestellt, sondern die geringe Schwefelsäuremenge rührte von der freiwilligen Oxydation der schwefligen Säure beim längeren Kochen her. Hat sich doch der geschickte und umsichtige Berzelius bei der Beurtheilung dieses Vorganges noch ärger als ich geirrt und dieses weisse Salz für ein Doppelsalz von *schwefelsaurem* Rhodiumsesquioxydul gehalten und geglaubt, dass das reducirte Rhodiumoxydul sich in der Mutterlauge befinde*).

---

*) Pogg. Ann. XIII, 452. Er giebt dem Salze folgende Formel:

Das Salz ist krystallinisch, pulverförmig, farblos (weiss), fast unlöslich in Wasser und löst sich erst nach längerem Erhitzen in Säuren, in Salzsäure anfangs fast farblos, dann gelb und endlich unter starker Entwickelung von schwefliger Säure rothwerdend, indem es zugleich in Kaliumrhodiumsesquichlorür übergeht. Mit starker Kalilauge behandelt, selbst damit gekocht, wird es nicht zerlegt, sondern nur minder krystallinisch und löst sich nun leichter in Säuren und zwar anfangs farblos auf, erst wenn die schweflige Säure ausgetrieben ist, färbt es sich. Es verhält sich also dieses Salz wie mehrere schwerlösliche phosphorsaure Salze, besonders wie phosphorsaurer Baryt und Kalk. Ich habe das mit Kalilauge ausgekochte Salz analysirt und keine wesentlichen Unterschiede von der Zusammensetzung des unausgekochten wahrnehmen können. Das Salz verträgt eine starke Hitze ohne zerlegt zu werden. Ich habe es bei 220° C. zur Analyse getrocknet, ohne eine Veränderung der Farbe wahrzunehmen; erst weit über diese Temperatur hinaus wird es dunkler, bei anfangender Glühhitze grau und zersetzt sich unter Entwickelung von schwefliger Säure, indem Rhodium und schwefelsaures Kali zurückbleibt. Das in vieler Salzsäure gelöste Salz giebt mit Chlorbaryum eine nur schwache Trübung.

Analyse.

I. 1 Grm. des Salzes gab 0,202 Grm. Rh; 0,108 Grm. HO; 0,498 KO,SO_3 = 0,2695 Grm. KO.

II. 1 Grm. des Salzes gab 0,201 Grm. Rh; 0,112 Grm. HO; 0,494 KO,SO_3 = 0,2685 Grm. KO.

III. 1 Grm. des Salzes, mit Natronsalpeter geglüht, gab 0,202 Grm. Rh und 1,358 Grm. $BaO.SO_3$ = 0,3726 Grm. SO_2.

IV. 1 Grm. des mit Kali ausgekochten Salzes gab 0,198 Grm. Rh; 0,516 Grm. KO,SO_3 = 0,2793 Grm. KO und 0,116 HO.

$\dot{K}\ddot{S} + \dddot{\bar{R}}\ddot{S}_3$, weil er im getrockneten Salze 28 p.C. Rhodium gefunden hatte.

		In 100 Th. Berechnet.	Versuch.		Mit Kali behandelt.
2Rh	= 104,4	20,23	20,20	20,10	19,80
3KO	= 141,6	27,44	26,95	26,85	27,93
$6SO_2$	= 192	37,21	37,26	—	—
3O	= 24	4,65	—	—	—
6HO	= 54	10,47	10,80	11,20	11,60
	516	100			

Das Rhodium scheint in dieser Beziehung das Iridium nicht nachzuahmen, denn die von mir aus dem Iridiumchloride dargestellten weissen schwefligsauren Salze habe ich nach Analogie der ähnlichen Doppelsalze des Platins und Osmiums, welche ohne allen Zweifel Oxydulsalze sind, und nach den Resultaten der Analyse für Iridiumoxydulsalze angesehen. Aber die grosse Analogie des Iridiums dem Rhodium gegenüber, und der Umstand, dass bisher für das Iridium eben so wenig, als für das Rhodium, ein Chlorür darstellbar gewesen, hat mich gegen meine früheren Versuche mistrauisch gemacht, und wird mich veranlassen, diese Körper nochmals darzustellen und zu analysiren. Diese Salze zeigen freilich eine andere typische Zusammensetzung und verhalten sich auch anders als das Rhodiumsalz, sie werden durch Salzsäure leicht gelöst und verlieren dabei nur die Hälfte, die von dem Alkali gebundene schweflige Säure, während die andere Hälfte, welche das Iridiumoxydul gebunden enthält, nicht ausgetrieben werden kann.

Salpetersaures Rhodiumsesquioxydul, $Rh_2O_3, 3NO_5 + 4HO$. Salpetersäure löst das gelbe Oxyd ungemein leicht zu einer hellcitrongelben Flüssigkeit auf, welche im Wasserbade so lange abgedampft wird, bis kein Geruch nach Salpetersäure mehr wahrnehmbar ist. Es bildet ein gummöses, amorphes, dem venetianischen Terpentin an Consistenz ähnliches Salz von dunkelgelber Farbe, es ist sehr kygroskopisch und löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Es bietet nur in so fern einiges Interesse, dass es beim Erhitzen unter starkem Aufblähen das wasserleere Sesquioxydul in schönster Form als eine poröse metallglänzende mit Regenbogenfarben schillernde graue Masse bildet.

Analyse.

Ich habe nur den Rest des erhitzten Salzes als Sesquioxydul und dieses nach der Reduction als Metall bestimmt, und so obige Formel berechnet.

I. 0,892 Grm. des Salzes gaben 0,353 Grm. Sesquioxydul und 0,291 Grm. Metall.

II. 0,648 Grm. des Salzes gaben 0,257 Grm. Sesquioxydul und 0,209 Grm. Metall.

			Berechnet. In 100 Th.		Versuch. 1)		Versuch. 2)	
2Rh	= 104,4	122,4	39,33	Rh 31,97	39,57	32,16	39,66	32,25
3O	= 24			O 7,36		7,41		7,41
$3NO_5$	= 162		49,63		—		—	
4HO	= 36		11,04		—		—	
	326,4		100					

Dieses Salz giebt auf directem Wege keine krystallisirbaren Doppelsalze, aber ich habe Grund zu vermuthen, nach Analogie mit dem Iridium, dass auf noch zu ermittelnden Wegen (der Zufall hilft hier mehr als Combination) ein ebenfalls unlösliches Doppelsalz erhalten werden könnte.

Bei dem Iridium werde ich Gelegenheit nehmen, ein solches farbloses unlösliches Doppelsalz aus salpetersaurem Iridiumsesquioxydul, von ähnlicher typischer Zusammensetzung wie das schwefligsaure Salz, namhaft zu machen. Es bildet sich auf eine sehr merkwürdige Weise, namentlich wenn man eine Lösung des blauen iridiumsauren Kali, welche viel salpetrigsaures Kali enthält, mit Schwefelsäure nur so weit sättigt, dass das freie Kali an die Säure gebunden, nicht aber die salpetrige Säure ausgetrieben wird. Es setzt sich nach wochenlangem Stehen ein grauweisser Niederschlag ab, welcher beim Auskochen mit Königswasser, wobei etwas Iridium, Osmium und Rutheniumoxyd ausgezogen werden, ein weisses, völlig unlösliches Doppelsalz von salpetersaurem Kali und salpetersaurem Iridiumsesquioxydul giebt. Diese blaue Lösung des iridiumsauren Kali wurde erhalten, als ein osmiumarmes Iridosmium auf gewöhnliche Weise mit Salpeter und Kali aufgeschlossen und dann mit Wasser ausgezogen wurde.

Es wiederholt sich also die Schwerlöslichkeit der Doppelsalze der Haloidverbindungen der Platinmetalle auch in den Sauerstoffsalzen, wenn diese entweder wasserleer oder bis zu einem gewissen Grade entwässert sind; zudem haben sie auch eine ähnliche typische Zusammensetzung wie jene. Das ist wohl das Wichtigste, was sich aus der Untersuchung der Sauerstoffsalze entnehmen lässt.

Borsäure greift das gelbe Rhodiumoxyd nicht an, durch Doppelzersetzung der Rhodiumsalze mit borsaurem Natron aber erhält man Niederschläge, welche die Beschaffenheit des Rhodiumsesquioxydulhydrates haben, und auch von mir gleich beim Beginn meiner Arbeiten mit den Platinmetallen für ein solches angesehen wurde. Es eignet sich auch der Borax zur Trennung des Rhodiums vom Iridium, wenn beide gleichzeitig in Lösungen vorkommen, da das Rhodium davon schon bei gewöhnlicher Temperatur, nach einiger Zeit, das Iridium aber erst nach anhaltendem Erhitzen als blaues Oxyd gefällt werden. Diese Methode der Trennung steht aber der durch Ausziehen der gemengten Rhodium- und Iridiumdoppelsalze durch verdünnte Salmiaklösung nach. Ich habe nun diesen durch Boraxlösung erhaltenen Niederschlag analysirt und gefunden, dass er in der That nur Sesquioxydul ist, dem 5—7 p.C. borsaures Natron sehr fest anhaften. 1 Grm. enthielt 0,058 Grm. borsaures Natron.

Rhodiumsesquioxydul und *Phosphorsäure*. Diese in gelöstem, ziemlich concentrirtem Zustande greift scheinbar das Oxyd nur wenig an, es löst sich zwar ein geringer Antheil mit gelber Farbe, aber der grösste Theil bleibt ungelöst mit der Farbe und einigen Eigenschaften des unveränderten Oxydes. Die Lösung ist ein saures Salz, der Rest ein basisches.

Dieses basische Salz wurde bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, es zeigte eine geringere Löslichkeit in starken Säuren als das Oxyd, Alkalien zogen nur wenig Phosphorsäure aus; man könnte es für nur mit wenig phosphorsaurem Salze verunreinigtes Oxyd halten, allein es ist eine bestimmte etwas complicirte chemische Verbindung, nämlich ein Salz von folgender Formel:

$Rh_2O_3, PO_5) + (2Rh_2O_3, PO_5) + 32HO$. Das Salz wurde, it kohlensaurem Natron gemischt, einer starken Glühtze ausgesetzt, darauf in dem ausgelaugten Natron die iosphorsäure und im unlöslichen Reste das Rhodium als etall bestimmt. Erhitzt man das Salz für sich im Wasrstoffgasstrome, so bildet sich unter Reduction der Phosiorsäure ein an Phosphor sehr reiches Phosphorrhodium.

Analyse.

1,010 Grm. gaben 0,4145 Rh; 0,219 PO_5.
0,705 „ „ 0,3295 „ 0,168 „

Es kommen also auf 8 Aeq. Rh. 3 Aeq. Phosphor-ure, was zu obiger Formel geführt hat.

		In 100 Th.		
		Berechnet.	Nach dem Versuch	
8Rh	= 417,6	41,10	1) 41,04	2) 41,45
12O	= 96	9,44	—	—
$3PO_5$	= 214,5	21,11	21,68	21,13
32HO	= 288	28,35	—	—
	1016,1	100		

Die saure Lösung des Oxydes in Phosphorsäure wurde ark eingeengt, concentrirt, die syrupsdicke Flüssigkeit it starkem Weingeist vermischt, der sich ausscheidende ederschlag mit Weingeist ausgewaschen und bei 100° C. trocknet. Er war ebenfalls pulverförmig und gab bei r Analyse folgende Resultate: 0,823 Grm. gaben 0,265 rm. Rh und 0,365 PO_5.

Es kommen daher in diesem Salze gleiche Aequivante Metall und Phosphorsäure vor, und die Formel bechnet sich auf:

$$Rh_2O_3, 2PO_5 + 6HO \text{ oder } \left.\begin{matrix} Rh_2O_3 \\ 3HO \end{matrix}\right\} 2PO_5 + 3 \text{ Aq.}$$

		In 100 Th.	
		Berechnet.	Versuch.
2Rh	= 104,4	32,08	32,18
3O	= 24	7,37	—
$2PO_5$	= 143	43,94	44,35
6HO	= 54	16,61	—
	325,4	100	

Gleich dem Borax fällt das dreibasische phosphorsaure itron die Rhodiumsesquichlorürlösung nach einiger Zeit, cht und schnell beim Erhitzen. Der Niederschlag hat enfalls die Beschaffenheit des gelben Sesquioxyduls,

allein, obgleich er gröstentheils daraus besteht, enthält er doch Antheile von phosphorsaurem Natron und ausser diesem auch Phosphorsäure. Es lässt sich aber aus diesem Niederschlage keine Formel entwickeln.

Das neutrale phosphorsaure Rhodiumsesquioxydul im isolirten Zustande = Rh_2O_3, PO_5 ist noch nicht bekannt, vielleicht liesse es sich aus dem salpetersauren Rhodiumsalze durch Doppelzersetzung darstellen, indem man es mit phosphorsaurem Natron fällt, allein dabei geht immer ein Antheil von phosphorsaurem Natron in Verbindung mit dem Niederschlage, so dass auch auf diese Weise keine reine Substanz gewonnen werden könnte.

Essigsäure löst nur das frischgefällte, noch feuchte Sesquioxydul mit citrongelber, ins Orangefarbene spielender Farbe auf. Die Lösung trocknet im Wasserbade zu einer durchsichtigen amorphen, trockenen, schön orangefarbenen Masse ein, welche spröde und leicht zerreiblich, nicht hygroskopisch und leicht löslich in Wasser und Alkohol ist. Es enthält stets etwas Kali, an $\frac{1}{2}$ p.C.

Bei der Analyse wurde nur das Metall bestimmt und aus diesem die Formel $Rh_2O_3, 3C_4H_3O_3 + 5HO$ berechnet.

1,182 Grm. des Salzes liessen beim Glühen und Reduciren 0,372 Metall und 0,016 Kali zurück.

		In 100 Th. berechnet.	Nach dem Versuch.
2Rh	= 104,4	32,16	32,6
3O	= 24		
$3\bar{A}$	= 153		
5HO	= 45		
	426,4		

Auch andere organische, selbst starke Säuren, wie die Weinsäure, lösen nur sehr wenig von dem Sesquioxydul auf, aber das Oxyd nimmt dabei Antheile von Säure auf.

Ich hatte die Hoffnung, durch Behandlung des Oxydes mit saurem weinsauren Kali ein dem *Tartarus emeticus* analoges Rhodiumsalz darzustellen, aber der Versuch misslang, denn das Oxyd wurde nicht, wie Antimon- und Eisenoxyd, von dem Salze gelöst. Zwar färbte sich die Salzlösung etwas gelblich, aber das daraus krystallisirte Salz

war saures weinsaures Kali, von der Lauge nur schwach gelblich gefärbt. Diese Lauge gab endlich einen geringen Rest eines trocknen amorphen gelblichen Salzes.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Rhodanwasserstoffsäure das Sesquioxydul ziemlich leicht zu einer orangefarbenen Flüssigkeit löst, diese lässt sich aber nicht, selbst bei gewöhnlicher Temperatur unzersetzt concentriren, denn sie geht grösstentheils in eine gallertartige, in Wasser völlig unlösliche Substanz über, welche Zersetzungsproducte der Säure enthält.

XXX.
Zersetzung von Gasen durch elektrisches Glühen.

Das Bestreben, das Volumverhältniss eines zusammengesetzten Gases zu dem Volumverhältniss seiner Zusammensetzungsbestandtheile auf eine einfache Weise so experimentell zu veranschaulichen, dass sich daraus ein Vorlesungsversuch machen liesse, brachte H. Buff und A. W. Hofmann auf den Gedanken, eine Anzahl solcher Gase mit dem kräftigen Funkenstrom einer Inductionsmaschine (Ruhmkorff's) und mit elektrisch glühenden Platin- und Eisendrähten zu behandeln (Ann. der Chem. u. Pharm. CXIII, 129). Die Absicht wurde erreicht und die Experimentatoren haben nicht nur eine Anzahl Gase, sondern auch mehrere Flüssigkeiten von niedrigem Siedepunkte auf diese Weise zerlegt. Ihre Versuche führten sie entweder in einem zur Regulirung des Drucks etwas modificirten Hebereudiometer oder in einer graduirten Glasröhre aus, in welche ein Apparat eingeschoben wurde, der die Entladung der Elektricitätsquellen bewirkte. Dieser Apparat bestand in einer dünnen heberförmig gebogenen Glasröhre, in deren eines geschlossene Ende ein mehrere Zoll langer Platindraht verschmolzen war, nur ein wenig mit

dem einen Ende aus der Spitze der Röhre herausragend, und zwar bildete dieser Theil der Röhre den kürzeren Schenkel des Hebers. Um diesen wurde aussen ein anderer Platindraht spiralig gewickelt, so dass das Ende desselben dem äusseren Ende des in die Röhre verschmolzenen Drahtes in einigen Millimetern Abstand sich gegenüber befand, und nun führte man den zuvor mit Quecksilber gefüllten Heber mit seinem kürzeren Schenkel in das im graduirte Rohr befindliche, mit Quecksilber abgesperrte, zu untersuchende Gas ein und liess den einen Poldraht des Inductionsapparats in den langen Schenkel des Hebers eintauchen, den anderen in das Quecksilber der Wanne.

Ein ähnlich zugerichtetes Heberrohr, nur mit den für den besonderen Zweck erforderlichen Modificationen, diente zur Behandlung der Gase mittelst glühender Drähte oder mit dem Flammenbogen.

Die Resultate der Experimente waren folgende:

Ammoniakgas. 4 C.C. wurden durch den Funkenstrom einer kräftigen Elektrisirmaschine erst in 1½—2 Stunden unausgesetzten Drehens zerlegt, durch 60 Mm. langen und 0,2 Mm. dicken Platindraht mittelst 6 Bunsen'schen Elementen in nicht viel kürzerer Zeit; bei Anwendung dagegen von 0,4 Mm. dickem Draht und 20 Elementen werden 25 C.C. Gas in 15—20 Minuten zersetzt. Noch schneller ist die Wirkung des Flammenbogens von 20 Elementen, dieser zersetzt 23 C.C. in 5 Minuten vollständig. Aber dabei geräth das Quecksilber ins Sieden, und die Röhre ist in Gefahr zu springen. Im Funkenstrom der Inductionsmaschine mit 3—4 Elementen geht die Operation am besten vor sich: in 5 Minuten sind einige wenige C.C. Gas völlig zerlegt und das ursprüngliche Gas verdoppelt; das anfänglich blau umsäumte violette Licht wird nach beendeter Zerlegung rein violett, wie es im Wasserstoff zu sein pflegt.

Methylamingas. Bei Anwendung des Funkenstromes füllt sich schnell die Röhre mit weissen Dämpfen, die sich zu langen weissen Nadeln verdichten, sobald man den Strom unterbricht, aber bei ununterbrochener Wirkung desselben verschwinden und einer braunen theerartigen

Masse Platz machen. Man gelangt indess auch nach langer Dauer des Versuchs nie zu der von der Theorie geforderten Volumvergrösserung (Verdreifachung, denn ½ Vol. N und 2½ Vol. H aus 1 Vol. Gas), und die Zersetzung bleibt unvollkommen. 41 Vol. lieferten höchstens 110 Vol. — Die weissen Nadeln sind cyanwasserstoffsaures Methylamin.

Trimethylamin zersetzt sich unter Abscheidung viel theerartiger Substanz nur langsam und stets unvollständig (29,5 Vol. gaben 115 Vol. statt 147,5) und es bildet sich für den Funkenstrom eine Kohlenbrücke zwischen den beiden Platinspitzen.

Aethylamin, bis 36° C. erwärmt und dann zersetzt, bot ähnliche Erscheinungen wie die beiden vorigen Basen dar; aus 42 Vol. wurden 121 Vol. statt 168 erhalten, und das Zersetzungsproduct, frei von alkalischer Reaction, zeigte deutlich den Geruch nach Cyanäthyl.

Cyan wird am schnellsten durch den Flammenbogen zerlegt (30—40 C.C. in 10—15 Minuten); dabei scheidet sich die Kohle in dicken Flocken aus. Bewirkt man die Zersetzung durch glühende Eisendrähte mit 20 Elementen, so werden mehrere Drähte untauglich, indem sie sich in Roheisen verwandeln und schmelzen. Wenn das Gas ganz trocken ist, so bleibt nach der Zerlegung ein gleiches Vol. Stickgas übrig, ist es aber feucht, so ist das Volum, je nach dem Grad der Feuchtigkeit, beträchtlich grösser und es bleibt leicht Cyan unzersetzt. Dabei entsteht offenbar Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak und aus letzterem Stickstoff und Wasserstoff.

Mittelst des Inductionsapparats gelingt die Zersetzung des Cyans am allerschnellsten; von 31 C.C. wurden in 1½ Stunden nur 10 C.C. zersetzt.

Stickoxydul wird durch die glühende Eisenspirale vollständig und in kurzer Zeit in Eisenoxyd und Stickstoff zersetzt; ebenso durch den Flammenbogen. Aber bei Anwendung der Platinspirale treten rothe Dämpfe auf, die sich verdichten, und man erhält nie das theoretische 1½ fache Volum Gas. — Der Funkenstrom zerlegt es langsam und ziemlich vollständig, aber nachher tritt

wieder Bildung von Untersalpetersäure und Volumverminderung ein.

Stickoxyd zersetzt sich sehr schnell durch die glühende Eisenspirale, welche mit Funkensprühen verbrennt, in ½ Vol. Stickstoff. Auch hierbei zeigen sich anfangs rothe Dämpfe, die aber bald verschwinden, und die Zerlegung ist ganz vollständig. Durch den Inductionsstrom gelingt die Zersetzung nur langsam, aber auch vollständig.

Kohlenoxyd im trocknen Zustande erleidet durch keine der angewandten Methoden eine Veränderung, feucht wird es, wie schon Grove beobachtete, in Kohlensäure auf Kosten des Wassers verwandelt.

Kohlensäure kann nur langsam durch den glühenden Eisendraht in Kohlenoxyd umgewandelt werden (30 C.C. erforderten ¾ Stunden), wenn sie trocken ist. Wendet man statt Eisendraht Stahl an, so entsteht Volumvermehrung durch Kohlenoxydbildung, während weiches Eisen den abgeschiedenen Kohlenstoff leicht bindet.

Mittelst des Inductionsstroms, dessen Funken im Kohlensäuregas violettes Licht zeigen, kann man das Gas bis zu einer gewissen Grenze zersetzen, und es tritt Volumvermehrung durch frei werdenden Sauerstoff ein, dann aber verbindet der Funke wieder das entstandene Kohlenoxyd mit dem Sauerstoff und man bekommt das ursprüngliche Volum. Diese chemischen Processe gehen jedoch nur langsam vor sich.

Schwefelkohlenstoff, bei 60—70° in Gaszustand versetzt, wird schnell durch die glühende Eisenspirale, langsamer durch die Platinspirale zerlegt; im ersteren Fall entsteht Schwefeleisen, Kohle und freier Schwefel. Rückständiges Gas, etwa CS, bildet sich nicht.

Grubengas, aus essigsaurem Natron bereitet, in seine Elemente zu zerlegen, gelang auf keine Weise vollständig; am besten noch durch den Inductionsstrom, dessen Funken hellblaues nachher violettes Licht zeigt. 10 C.C. verwandelten sich in einer ½ Stunden in 18,3 C.C., Kohle schied sich nur zwischen den Platinspitzen aus, der rückständige Wasserstoff verbrannte mit leicht gefärbter Flamme und roch eigenthümlich.

Oelbildendes Gas. Die glühende Platinspirale bewirkte beträchtliche Kohlenauscheidung auf den Glaswänden und kaum merkliche Volumveränderung (Uebergang in Grubengas). Der Flammenbogen treibt die Zersetzung weiter, denn das Volum vergrössert sich in 10 Minuten von 23 C.C. auf 40 C.C. Der Funkenstrom, der mit röthlichem Licht überschlägt, wirkt ähnlich (7 C.C. wurden nach 25 Minuten zu 12,25 C.C.), nur wird er bald durch Kohlenablagerung unterbrochen; aber er bewerkstelligt unmittelbar die Zerlegung des Grubengases in Kohle und Wasserstoff, denn die Volumvergrösserung beginnt sogleich mit den ersten Ablagerungen von Kohlenstoff.

Schweflige Säure. Die glühende Eisenspirale verbrennt im trocknen Gas mit bläulichweissem Licht zu Schwefeleisen und Eisenoxyd, augenblicklich werden 48 C.C. Gas zu 10 C.C. vermindert und diese sind reine $\ddot{S}$. — Der Funkenstrom bewirkt nur sehr langsam eine Zersetzung, welche in der Abscheidung einer gelbbraunen Substanz — Gemenge aus $S + 2\dddot{S}$ — besteht. Die Vereinigung von Sauerstoff mit schwefligsaurem Gas wird durch den Funkenstrom nur langsam bewirkt.

Schwefelwasserstoff wird trocken durch die glühende Eisenspirale langsam und vollständig, durch den Flammenbogen vom Eisen aus schneller und vollständig, (30—40 C.C. in ½ Stunde), durch die glühende Platinspirale aber viel langsamer zerlegt. Der Inductionsfunken zersetzt sogleich und vollständig, indem Schwefel die Röhre überkleidet; sein Licht ist anfangs hellblau, dann violett.

Phosphorwasserstoff wird durch die angewandten Mittel sehr leicht und vollständig zersetzt, aber man erhält aus jedem Volum zerlegten Gases mehr als die theoretische Menge (1½ Vol.) Wasserstoff, weil jedes Gas, wie man es auch bereitet haben möge, freien Wasserstoff beigemengt enthält. Man kann von diesem letzteren den Gehalt leicht ermitteln, wenn man das Gemenge längere Zeit über Quecksilber mit Chlorkalklösung oder Kupfervitriollösung schüttelt. — Geschieht die Zersetzung des Phosphorwasserstoffs mittelst des Eisendrahts oder Flammenbogens, so

bekleidet der ausgeschiedene Phosphor die Glaswände als braunes Pulver, geschieht sie mittelst der Platinspirale, so verbindet sich aller Phosphor mit dem Platindraht und dieser schmilzt dann leicht ab. — Die Inductionsfunken, welche ziemlich schnell die Zersetzung bewirken, besitzen anfangs röthliches, dann violettes Licht.

Chlorwasserstoff zerlegt sich durch die Eisenspirale oder den Flammenbogen derselben ziemlich rasch, indem Dämpfe von Eisenchlorür entstehen, aber vollständig geschieht die Zersetzung erst nach langer Zeit. — Der Funkenstrom der Inductionsmaschine wirkt erst nach sehr langer Zeit und unbedeutend.

Fluorsilicium erleidet durch die Spiralen, wie durch den Flammenbogen kaum bemerkbare Zersetzung. Die Inductionsfunken springen in diesem Gas mit hellbraunem Licht über, aber auch sie hinterliessen nach Verlauf einer Stunde keine Spuren von Einwirkung.

XXXI.

Ueber Kalium-Kohlenoxyd.

Die noch unaufgeklärte Einwirkung des Kohlenoxyds auf Kalium hat B. C. Brodie zum Gegenstand der Untersuchung gemacht (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XII, p.* 269). Das Resultat davon war, dass sich rhodizonsaures Kali und Kali bilden.

Kohlenoxydgas, aus Blutlaugensalz und Schwefelsäure entwickelt, wurde durch pyrogallussaure Kalilösung und Trockenröhren in das Gefäss geleitet, welches das frisch umgeschmolzene und durch Leder gepresste, völlig blanke Kalium in einer Kohlenoxydatmosphäre enthielt; das Ableitungsrohr tauchte unter Quecksilber. Weit unter 100° C. begann die Absorption, bei 80° verwandelte sich das Kalium in dunkelgraue krystallinische Verästelungen, sich über die Glaswand ausbreitend, und dabei stand das Queck-

silber im Ableitungsrohr etwa ½ Zoll hoch trotz der sehr langsamen Zuleitung des Gases. Bei weiterem Zuleiten zeigen sich schwarze Flecken auf der krystallinischen Masse, und von diesem Augenblick an geht die Absorption so energisch vor sich, dass das Quecksilber im Ableitungsrohr auf 20 Zoll und darüber steigt. Es gelang nicht, das Product der ersten Einwirkung vor weiterer Umwandlung zu schützen, da diese selbst bei 40° noch vor sich geht und das erste Erscheinen der schwarzen Flecken eine erhebliche Wärmeentwickelung mit sich bringt. Hier und da entstehen auch blaue und grüne Flecken; das Endproduct der Einwirkung aber ist ein dunkelrother krystallinischer Körper, und dann haben 100 Th. Kalium durchschnittlich um 71,59 an Gewicht zugenommen. Die Verbindung kann demnach angesehen werden als $K\dot{C}_2$ oder $K_2C_4O_4$, bestehend in 100 Th. aus:

	Berechnet.	Gefunden.
Kalium	58,27	58,33
Kohlenoxyd	41,73	41,67

Die heftigen Explosionen, welche bekanntlich dieser Körper zu Zeiten an der Luft und durch Wasser veranlasst, machen eine Untersuchung desselben sehr schwierig. Durch Jodäthyl und Chlorbenzoyl wird er nicht angegriffen, ziemlich ungefährlich ist sein Verhalten gegen absoluten Alkohol, wenn gehörige Vorsicht angewendet wird. Mit diesem zerfällt er in ein rothes unlösliches Pulver, höchst wahrscheinlich rhodizonsaures Kali, und in Aether-Kali, welches gelöst bleibt; und zwar finden sich ⅗ des Kaliums gelöst, ⅖ als Rhodizonat, denn

100 Th. K absorbirten 72,4 Th. $\dot{C}$ und daraus zog Alkohol 38,4 Th. aus.

100 Th. K absorbirten 71,8 Th. $\dot{C}$ und daraus zog Alkohol 41,77 Th. aus.

Daraus lässt sich ein entfernter Schluss auf die Zusammensetzung der Rhodizonsäure machen, nämlich dass sie aus $C_{10}O_8$ bestehe:

$$5.(KC_2O_2) = 2\dot{K} \text{ und } K_3C_{10}O_8 \text{ oder } \dot{K}_3C_{10}O_5.$$

Natürlich kann ihre Zusammensetzung auf diese Art nicht unzweifelhaft festgestellt werden, aber eine andere Art scheint nicht zu existiren, denn das rothe Salz ist zu leicht veränderlich. Zwar löst es sich in Essig und die blassrothe Lösung giebt mit essigsaurem Baryt einen glänzend rothen Niederschlag, aber dieser ändert sich beim Auswaschen in der Farbe und in dem stark alkalischen Waschwasser findet sich krokonsaures Kali. Diese Reaction mag so vor sich gehen:

$$\dot{K}_3C_{10}O_5 + \dot{H} + O_3 = 2.(\dot{K}C_5O_4) \text{ und } \dot{K}\dot{H}.$$

Bildung von Oxalsäure bei diesem Process, welche andere Beobachter anführen, hat der Verf. nie gefunden.

XXXII.
Ueber einige Verbindungen der Vanadinsäure.

Von

Karl Ritter **v. Hauer.**

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. November 1859.)

Wolfram wurde bisher in den Uranpecherzen nicht nachgewiesen, scheint aber in nicht unbeträchtlicher Quantität darin vorzukommen, nach der Menge zu schliessen, in welcher der Verf. dasselbe in ausgelaugten Röstproducten concentrirt vorfand. Jedenfalls ist die Menge desselben weit überwiegend im Vergleiche des Vorkommens von Vanadin. Die beträchtliche Anzahl der bekannten, das Uran in seinen Erzen begleitenden fremden Stoffe wird hierdurch noch um einen vermehrt.

Von allen diesen Stoffen ist es insbesondere die Wolframsäure, die sich hartnäckig durch die verschiedensten Trennungsmanipulationen mitschleppt. Selbst in gut krystallisirten, zweifach-vanadinsauren Salzen fand der Verf.

häufig noch einen beträchtlichen Gehalt an Wolframsäure, welche erst bei wiederholtem Umkrystallisiren, besonders wenn es unter Zusatz freier Essigsäure geschieht, daraus vollkommen abgeschieden werden kann. Das beigemischte wolframsaure Salz bleibt dann bei dem jedesmaligen Auflösen als ein blassgelbes, krystallinisches Pulver zurück. Da die zweifach-vanadinsauren Salze trotz eines Gehaltes an Wolframsäure, wenn dieser nicht zu hoch ist, in schönen, gut ausgebildeten Krystallen auftreten und diese Säure selbst in solche leicht lösliche vanadinsaure Salze übergehen kann, deren Basen wie Kalk oder Strontian mit der Wolframsäure allein sehr schwer lösliche Verbindungen bilden, so gewinnt es fast den Anschein, als ob in den vanadinsauren Salzen ein Theil der Säure durch Wolframsäure vertreten werden könnte. Es würde diess sehr zu Gunsten der Ansicht sprechen, die Vanadinsäure wie bisher als VO_3 zu betrachten.

Zur Verarbeitung der früher erwähnten Rohvanadinsalze fand der Verf. es zweckmässig, die darin enthaltene Gerbsäure erstlich durch Glühen zu zerstören, weil bei unmittelbarer Schmelzung mit Salpeter zur völligen Verbrennung der Gerbsäure eine zu grosse Quantität des letzteren angewendet werden muss und man daher eine unnütz voluminöse Schmelzmasse erhält, und diess um so mehr, als in den Rohsalzen ohnediess eine grosse Quantität Alkali enthalten ist. Die geglühte Masse wurde mit heissem Wasser gut ausgelaugt. Der hierbei zurückbleibende Rückstand, der noch stark kohlehaltig ist, wurde nochmals geglüht, dann mit etwas Salpeter geschmolzen, mit Wasser ausgekocht und diese Flüssigkeit mit der erst erhaltenen vereinigt. Nach dem Concentriren der Flüssigkeit auf ein kleines Volumen wurde sie mit überschüssigem Salmiak versetzt, das gefällte vanadinsaure Ammoniak in zweifach saures Salz verwandelt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus essigsäurehaltigem Wasser gereinigt. Anfänglich erhält man kleine undeutliche Krystalle, wie solche in meiner ersten Abhandlung beschrieben wurden. Bei weiterem Eindampfen wird die Mutterlauge intensiv roth *gefärbt und* es schiessen sehr grosse, pracht-

voll roth gefärbte Krystalle eines sauren Ammoniaksalzes an, die viel leichter löslich als erstere sind.

Die Vanadinsäure ist bezüglich ihrer specifischen Eigenschaften, wozu ihre leichte Schmelzbarkeit, ihr ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen beim Erkalten und ihre durscheinende dunkelbraunrothe Farbe gehört, sehr empfindlich gegen geringe Verunreinigungen. Ein kleiner Gehalt an Wolframsäure oder an einem fremden Metalloxyde genügt, um sie schwer schmelzbar, nicht krystallinisch beim Erkalten zu machen, und ihr nach dem Erstarren eine schwarze oder braune Farbe zu verleihen.

Da dem Verf. bei seiner ersten Arbeit die Gegenwart der Wolframsäure in den aus den Uranerzen dargestellten vanadinhaltigen Producten noch nicht bekannt war, so war es nöthig, auch die früher untersuchten Salze einer abermaligen analytischen Prüfung zu unterziehen. Die Salze wurden dieses Mal durch Wechselzersetzung von zweifach-vanadinsaurem Ammoniak und der betreffenden Chlorverbindung dargestellt; früher war zweifach-vanadinsaures Natron oder Kali hierzu angewandt worden. Die erhaltenen Verbindungen wurden umkrystallisirt, bevor sie analysirt wurden.

Das Umkrystallisiren der zweifach-vanadinsauren Salze erfordert eigenthümliche Vorsichtsmaassregeln, wenn es ohne Zersetzung geschehen soll. Man muss sie nämlich mit einer grossen Menge warmen Wassers übergiessen und anhaltend damit digeriren, am Besten im Wasserbade, da die Auflösung nur langsam erfolgt. Versucht man die Auflösung durch rasches Erhitzen zu beschleunigen, so findet unfehlbar eine partielle Zersetzung Statt, indem Vanadinsäure ausgeschieden wird, und diess um so leichter, wenn eine andere freie Säure zugegen ist; in geringerem Grade bei Gegenwart von Essigsäure, in höherem, wenn eine der stärkeren Säuren zugegen ist. Die Zerlegung findet immer an der erhitzten Stelle am Boden Statt. Nach erfolgter Auflösung, wozu es viel Wasser bedarf, muss die Lösung gleichwohl wieder auf ein kleines Volum gebracht werden, um die Krystallisation zu bewirken.

Dass diese Salze bei der ursprünglichen Darstellung durch Wechselzersetzung sich aus einer viel verdünnteren Lösung abscheiden als beim nachherigen Umkrystallisiren, mag darin seinen Grund haben, dass auch die sauren Vanadinsalze gleich den neutralen bei gleichzeitiger Gegenwart anderer ammoniakalischer oder alkalischer Verbindungen weniger löslich sind als in reinem Wasser.

Die meisten zweifach-vanadinsauren Salze haben endlich die Eigenschaft, leicht übersättigte Lösungen zu bilden.

Folgende Verbindungen wurden analysirt:

1) *Zweifach-vanadinsaures Natron.*

1,289 Grm. verloren beim Erhitzen 0,351 Grm. = 27,23 p.C. Wasser, also analog der früher gefundenen Zusammensetzung, die zur Formel

$$NaO.2VO_3 + 9HO$$

führte, und welche in 100 Th. verlangt: 27,25 Wasser.

2) *Barytsalz.*

Die früheren analytischen Daten führten zu der Formel:

$$3BaO.5VO_3 + 19HO,$$

welche in 100 Th. 19,80 Wasser verlangt.

0,688 Grm. der neuerlichst dargestellten Krystalle verloren beim Schmelzen 0,139 Grm. = 20,200 p.C. Wasser.

Auf diese Verbindungen beziehen sich die von Grailich gelieferten krystallographischen Bestimmungen*).

3) *Zweifach-vanadinsaurer Strontian.*

Das Salz war früher nach der Form

$$SrO.2VO_3 + 9HO$$

zusammengesetzt gefunden worden mit 16,29 p.C. Strontian und 25,47 p.C. Wasser.

1,284 Grm. verloren diessmal 0,321 Grm. beim Erhitzen = 25,00 p.C. Wasser und gaben 0,393 Grm. schwefelsauren Strontian = 17,26 p.C. Strontian.

---

*) Siehe dessen von der kais. Academie gekrönte Preisschrift.

4) Zweifach-vanadinsaurer Kalk.

Dieses Salz wurde durch Mischen der Lösungen von Chlorcalcium mit zweifach-vanadinsaurem Ammoniak dargestellt. Es ist die am leichtesten lösliche Verbindung der Vanadinsäure mit den Erden. Die Krystalle lassen sich zu bedeutender Grösse aufziehen und sind luftbeständig.

Die Analyse lässt sich auf zweifache Weise bewerkstelligen, und zwar je nachdem gleichzeitig der Wassergehalt bestimmt werden soll oder nicht. Im ersteren Falle schmilzt man die durch Erhitzen entwässerte Masse mit kohlensaurem Natron, digerirt die Schmelze mit Wasser und löst sie dann vollständig durch Zusatz verdünnter Essigsäure. Die hierauf mit Ammoniak neutralisirte Lösung wird mit oxalsaurem Ammoniak vermischt. Es setzt sich der Kalk vollständig und vanadinsäurefrei ab. Für den zweiten Fall löst man die gewogene Menge des gepulverten Salzes in Wasser. Man übergiesst das Pulver auf einmal mit viel heissem Wasser und rührt, ohne weiter zu erwärmen, so lange um, bis Alles gelöst ist.

Auf diese Weise werden alle Salze am leichtesten ohne Zersetzung gelöst. Die gelbe Lösung wird mit Ammoniak digerirt, wodurch sie sich entfärbt, und hierauf der Kalk wie früher durch oxalsaures Ammoniak abgeschieden. Hier lässt sich die Vanadinsäure direct durch Abdampfen des Filtrates und Glühen bestimmen. Die auf diesen Wegen erzielten Resultate waren folgende:

1,750 Grm. verloren durch Erhitzen 0,479 Grm. = 27,37 p.C. Wasser.

0,937 Grm. verloren 0,253 Grm. = 27,00 p.C. Wasser.

0,830 Grm. verloren 0,228 Grm. = 27,46 p.C. Wasser.

0,803 Grm. gaben 0,126 Grm. kohlensauren Kalk = 8,77 p.C. Kalk.

0,557 Grm. gaben 0,093 Grm. kohlensauren Kalk = 9,34 p.C. Kalk.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$CaO.2VO_3 + 9HO.$$

		Theorie.		Versuch.		
1 Aeq.	CaO	28	9,51	8,77	9,34	
2 „	VO_3	185,2	62,95			
9 „	HO	81	27,53	27,37	27,00	27,46
		293,2	99,99			

Das Salz verhält sich beim Erhitzen wie alle vorherigen, es schmilzt sehr leicht und ist im geschmolzenen Zustand fast unlöslich in Wasser. Die Farbe der Krystalle ist mehr gelbroth mit dem den sauren Vanadinsalzen eigenthümlichen goldgelben Flächenschimmer. Es scheint, dass die drei Salze des Natrons, Strontians und Kalkes, welche gleiche chemische Constitution haben, auch die gleiche Krystallgestallt besitzen dürften.

5) *Zweifach-vanadinsaure Magnesia.*

Die zweifach-vanadinsaure Magnesia ist ein ziemlich schwer lösliches Salz, doch aber viel leichter löslich als das Barytsalz. Es wurde erhalten durch Versetzen einer Lösung von zweifach-vanandinsaurem Ammoniak mit schwefelsaurer Magnesia und Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Die Analyse lässt sich wie die des Kalksalzes auf zweifache Weise bewerkstelligen, indem man nämlich das geglühte Salz mit Soda schmilzt, die geschmolzene Masse in Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure auflöst und mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron fällt, oder indem man die ungeglühten Krystalle in Wasser löst, mit Ammoniak bis zur Entfärbung digerirt und die Magnesia als phosphorsaure niederschlägt. Die Auflösung der Krystalle erfordert alle früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln, da es beim Erhitzen leichter noch als die anderen Salze Vanadinsäure ausscheidet.

1,486 Grm. verloren beim Erhitzen 0,382 Grm. = 25,70 p.C. Wasser.

1,111 Grm. verloren 0,282 Grm. = 25,42 p.C. Wasser.

1,151 Grm. verloren 0,296 Grm. = 25,71 p.C. Wasser.

1,486 Grm. gaben 0,259 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 6,25 p.C. Magnesia.

Diess führt zu der Formel:

$$MgO.2VO_3+8HO.$$

		Theorie.		Versuch.		
1 Aeq. MgO	20	7,21		6,25	7,22	
2 „ VO_3	185,2	66,81				
8 „ HO	72	25,97		25,70	25,42	25,71
	277,2	99,99				

Wegen seiner geringeren Löslichkeit ist es schwierig, das Salz in grösseren Krystallen zu erhalten. Die Mutterlauge dieser Krystalle giebt schliesslich noch ein anderes saures Magnesiasalz, wie es scheint dreifach-saures, das viel löslicher ist und mehr Wasser enthält.

Mit der genaueren Untersuchung dieser und mehrerer anderer dreifach-vanadinsaurer Salze bin ich noch nicht zum Abschlusse gelangt und behalte mir die Mittheilung für später vor.

6) *Vanadinsäurehydrat.*

Versetzt man die concentrirte Lösung eines zweifach-vanadinsauren Salzes mit Salpetersäure, so entsteht ein voluminöser braunrother Niederschlag, der besonders vor dem völligen Trocknen sehr dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxydhydrate gleicht. Dieser Niederschlag bildet sich in grösster Menge, wenn man heisse Lösungen mit concentrirter Salpetersäure versetzt, oder nach dem Zusatz der letzteren die Lösung anhaltend erwärmt. Ob dieser Niederschlag ein reines Hydrat der Vanadinsäure oder eine Verbindung der letzteren mit einer kleinen Menge der ursprünglich in der Lösung enthalten gewesenen Basis sei, konnte ich nicht mit voller Bestimmtheit feststellen, da auch nach langem Auswaschen noch eine kleine Menge derselben darin aufzufinden war.

Bekanntlich zeigen die Lösungen der wolframsauren Alkalien ein ganz ähnliches Verhalten bei Einwirkung von Salpetersäure, und es sind über die Natur dieser Niederschläge dieselben verschiedenen Ansichten bekannt gemacht worden.

Die Wahrscheinlichkeit spricht indessen dafür, dass *diese* Niederschläge Hydrate der Säuren seien, da Verbin-

dungen mit so vielfachen Säureäquivalenten nicht gut denkbar sind. Dieses Zurückhalten kleiner Mengen von Kali, Natron etc. ist so vielen voluminösen Niederschlägen, z. B. den Hydraten der Thonerde, des Eisenoxydes etc., eigen und besteht wohl nur in einer Adhäsion, nicht aber in einer wirklichen chemischen Verbindung.

Das Hydrat der Vanadinsäure kann mit warmem Wasser ohne Veränderung ausgewaschen werden. Bei zu langem Waschen mit heissem Wasser verwandelt es sich in eine schleimige Masse, die theilweise durchs Filter geht und beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit sich wieder in Flocken ausscheidet. Wie lange man auch wäscht, läuft das Wasser immer gelb gefärbt ab, da dieser Niederschlag in reinem Wasser viel löslicher ist als die geglühte Säure. Nach dem Trocknen an der Luft, was sehr lange dauert, bildet es ein braunes Pulver, das 16,8 p.C. Wasser enthält. Es ist daher

$$VO_3 . 2HO.$$

Auch der auf gleiche Weise aus wolframsauren Alkalien entstehende Niederschlag enthält nach Anthon 2 Aeq. Wasser.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde das Hydrat =

$$HO . VO_3$$

gefunden, da 9,2 p.C. Wasser darin enthalten waren.

Das Vanadinsäurehydrat wird in frischgefälltem Zustand von Ammoniak fast augenblicklich gelöst; die wasserfreie Säure hingegen löst sich darin nur nach anhaltendem Digeriren.

7) *Dreifach-vanadinsaures Ammoniak.*

Es wurde Eingangs erwähnt, dass die Mutterlauge des zweifach-vanadinsauren Ammoniaks tief roth gefärbt werde, und viel leichter lösliche, grosse rothe Krystalle absetze. Diese prachtvollen Krystalle, die schönste aller vanadinsauren Verbindungen, sind dreifach-vanadinsaures Ammoniak.

Die Umstände, unter welchen es entsteht, sind mir nicht hinlänglich bekannt, um direct die Art der Darstellung

anzugeben. Es trat zumeist nach mehrmaligem Umkrystallisiren des zweifach-sauren Salzes auf, wobei wahrscheinlich etwas Ammoniak entweicht, wohl wie bei dem Uebergange des einfach-molybdänsauren in zweifach-molybdänsaures Ammoniak.

Berzelius beschrieb zweifach-vanadinsaures Ammoniak als in grossen, morgenrothen Krystallen sich bildend, ohne indessen eine Analyse desselben auszuführen; es waren wahrscheinlich die Krystalle wie die eben in Frage stehenden.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,652 Grm. gaben geglüht 22,39 p.C. Gewichtsverlust = 77,61 p.C. Vanadinsäure.

0,411 Grm. gaben 23,11 p.C. Glühverlust = 76,89 p.C. Vanadinsäure.

0,753 Grm. gaben 22,84 p.C. Glühverlust = 77,16 p.C. Vanadinsäure.

0,652 Grm. gaben durch Einleiten der flüchtigen Bestandtheile in Salzsäure 0,103 Grm. Chlorammonium = 5,40 p.C. Ammoniak.

1,022 Grm. gaben mittelst Platinchlorid nach dem Verfahren von Varrentrapp 0,269 Grm. Platin = 4,53 p.C. Ammoniak.

Das Mittel dieser Bestimmungen beträgt:

4,96 p.C. Ammoniak, 77,22 p.C. Vanadinsäure, 17,82 p.C. Wasser. Diess führt zu der Formel:

$$H_4NO.3VO_3 + 6HO.$$

		Theorie.		Versuch.
1 Aeq.	H_3N	17	4,75	4,96
3 „	VO_3	277,8	77,64	77,22
7 „	HO	63	17,60	17,82
		357,8	99,99	100,00

Die Krystalle des dreifach-vanadinsauren Ammoniaks lassen sich zu bedeutender Grösse aufziehen. Ich besitze Krystalle, die mehrere Grammen schwer sind und mehr als einen halben Zoll im Durchmesser haben.

Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser entsteht beim Erkalten anfänglich zumeist etwas zweifach-saures Salz, dann dieselben Krystalle; auch bei Gegenwart freier Essigsäure.

Es verliert schon bei mässigem Erhitzen Ammoniak und Wasser bei Ausschluss der Luft ohne zu schmelzen, mit Beibehaltung der Form. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Krystalle luftbeständig.

XXXIII.

Analysen von Petrosilex, Diorit, Saussurit und Smaragdit.

Bei einer genauen Untersuchung über die Bestandtheile der sogenannten Euphotide hat T. St. Hunt (Sillim. Amer. Journ. XXVII. No. 81. p. 336) mehrere Analysen ausgeführt, die ihn zu folgenden Ansichten führten:

1) Der wirkliche Euphotid ist verschieden von den augitischen Doleriten, die aus Pyroxen und einem Feldspath (Andesin, Labradorit oder Anorthit) bestehen und neuerdings häufig mit dem ersteren verwechselt worden sind.

2) Die Euphotide des Mt. Rosa enthalten als Hauptbestandtheil Saussurit, in welchem Smaragdit liegt, und nebenbei noch andere Mineralien wie Talk, Strahlstein und einen spaltbaren glasigen Feldspath vom Ansehen des Labradorit, selten Schwefelkies.

3) Der Saussurit Stromeyer's und Delesse's ist Feldspath; der Boulanger's vom Mt. Genèvre hat Zusammensetzung und spec. Gew. des Mejonits; der von Orezza hat zwar gleiche Zusammensetzung mit Mejonit, aber ein anderes spec. Gew.; Thomson's Saussurit ist augenscheinlich Petrosilex.

4) Mit dem Euphotid des Mt. Rosa sind nahe verwandt gewisse Gesteine, die einen dem Saussurit gleichenden weissen Granat, Serpentin, Hornblende und ein feldspathiges Mineral enthalten und lagerartig in den krystallinischen Schiefern Canadas vorkommen, begleitet von Ophio-

lithen, albitischen Dioriten und einem aus Quarz und Epidot zusammengesetzten Gestein.

Das Material zu den Analysen des Saussurits und Smaragdits stammt aus den Originaleuphotiden, an denen Haüy und Saussure ihre Untersuchungen gemacht haben, und ist dem Verf. von Prof. Guyot übermittelt worden.

Der *Saussurit* ist stets feinkörnig oder dicht, sehr zäh, von halbmuschligem oder splittrigem Bruch, Farbe weiss bis grünlichbläulich und gelblichweiss, selten mit fleischrothen Flecken; halbdurchsichtig, Glanz schwach wachsartig. Härte = 7, ritzt Quarz. Spec. Gew. 3,33—3,38. Aus einem anderen Euphotid war der Saussurit bläulichweiss, homogen und von 3,336—3,365 spec. Gew.; aus noch einem anderen hatte er ein spec. Gew. = 3,385. Zur Analyse dienten die beiden von 3,365 (a) und 3,385 (b) spec. Gew.; letzterer war so von Talk durchsetzt, dass er nicht davon zu trennen war.

	(a)	Sauerstoff.	(b)	Sauerstoff
$\ddot{\text{Si}}$	43,59	23,25	48,10	26,65
$\dddot{\text{Al}}$	27,72	13,95	25,34	11,94
$\dddot{\text{Fe}}$	2,61	0,78	3,30	0,99
$\dot{\text{Ca}}$	19,71	5,63	12,60	3,60
$\dot{\text{Mg}}$	2,98	1,19	6,76	2,70
$\dot{\text{Na}}$	3,08	0,80	3,55	0,91
Glühverlust	0,35	—	0,66	—
	100,04		100,31	

Spec. Gew., Härte und chemische Zusammensetzung stellen demnach den Saussurit zu dem Zoisit (Thon-Kalk-Epidot); denn zieht man in der Analyse (b) den Ueberschuss von einatomigen Basen und Kieselsäure über das Sauerstoffverhältniss von $\dot{\text{R}} : \dddot{\text{R}} : \ddot{\text{Si}} = 1 : 1,93 : 3,05$ in (a) in der Gestalt von Talk ab (wonach 5,7 p.C. Talk vorhanden sind), so ergiebt sich für (b) das Verhältniss $\dot{\text{R}} : \dddot{\text{R}} : \ddot{\text{Si}} = 1 : 2 : 3,24$.

Der Saussurit von Orezza verlangt weitere Untersuchung. Es fragt sich ob das Gestein, in welchem er vorkommt (*Verde di Corsica* oder Verde antico di Orezza),

ıd welches d'Halloy als Typus des Euphotids ansieht, :ht von dem Euphotid des Mt. Rosa verschieden ist.

Der im Saussurit eingebettete *Smaragdit* enthielt etwas n ersterem und von schlanken Hornblendeprismen. Farbe asgrün bis smaragd- und olivengrün. Härte 5,5. Spec. :w. 3,10—3,12. Glanz perlmutterartig. Spaltbar wie Py- ‹en. Zusammensetzung in 100 Th. des grasgrünen in ·ll langen Stücken:

$\ddot{Si}$	54,30	—
$\dddot{Al}$	4,54	3,50
$\dot{Ca}$	13,72	14,22
$\dot{Mg}$	19,01	18,07
$\dot{Fe}$	3,87	2,34
$\dddot{Cr}$	0,61	—
$\dot{Na}$	2,80	—
Glühverlust	0,30	Spuren von Nickel.
	99,15	

Diess sind die Zusammensetzungsbestandtheile augen- heinlich eines Pyroxen mit geringen Beimengungen von .ussurit und wahrscheinlich von Talk.

In den silurischen Ophiolithen Canadas finden sich : Gesteinslager von Gemengen aus Albit mit Hornblende er Pyroxen zuweilen auch kleine Quantitäten Carbonate thaltend. Diese *Diorite* sind körnig, zähe, halbdurchschei- :nd, grünlich bis bläulich, etwas wachsglänzend. Härte = 6. ›ec. Gew. = 2,71—2,76. Eine feinkörnige Varietät eines lchen Diorits von Orford, gelblichgrün, von halbmusch- ;em Bruch hatte folgende Zusammensetzung:

			Sauerstoff.
$\ddot{Si}$	63,60	63,40	33,81
$\dddot{Al}$		12,70	5,93
$\dot{Na}$		7,95	2,07
$\dot{K}$		0,13	
$\dot{Ca}$	7,28	7,50	4,43
$\dot{Mg}$		3,37	
$\dot{Fe}$		4,23	
Glühverlust		0,40	
		99,68	

Nach dem Glühen dieses Gesteins sah man die gestreiften krystallinischen Körner des Feldspaths deutlich. Mit Salpetersäure braust das Gesteinspulver nicht auf.

Berechnet man aus dem Sauerstoffverhältniss der Alkalien zur Thonerde (= 1 : 3) mit Hinzulegung der erforderlichen Kieselsäure ($\ddot{S}i_6$) das Quantum vorhandenen Albits, so ergeben sich 65,78 p.C. Der Rest an Kieselsäure steht mit den alkalischen Erden nahezu in dem Verhältniss, wie beide Pyroxen bilden, nur ein kleiner Ueberschuss von ihr ist vorhanden.

Die feldspathige Grundmasse der dioritischen und doleritischen Gesteine ist oft kieselsäurereicher als der Albit und geht dann in Petrosilex über, der als Gemenge von Feldspath mit Quarz, vielleicht auch als Krablit, betrachtet werden kann. Der Verf. hat zwei Varietäten *Petrosilex* analysirt, von denen die eine (a) grosse Lager in den Ophiolithen von Orford bildet, homogen, etwas durchscheinend, sehr zäh und von blättrig muschligem Bruch, grünlich-graulichweiss, wachsglänzend und von 6 Härte und 2,635—2,639 spec. Gew. ist. Die andere (b) von St. Henri ist feinkörnig, grünlich, etwas weniger dicht und zäh und durchsetzt unveränderte Schichten des silurischen Kalks. Die Zusammensetzung beider ist:

	(a)	(b)
$\ddot{S}i$	78,40	71,40
$\dddot{\bar{A}}l$	11,81	13,60
$\dot{N}a$	4,42	3,31
$\dot{K}$	1,93	2,37
$\dot{C}a$	0,84	0,84
$\dot{M}g$	0,77	2,40
$\dot{F}e$	0,72	3,24
Glühverlust	0,90	2,50
	99,79	99,66

XXXIV.
Zusammensetzung des Steinöls. Petrol, ein Kohlenwasserstoff.

In den Thonablagerungen des unteren Lias bei Sehnde weit Hannover sind Schachte abgeteuft, in denen sich ı grünlichbraunes ziemlich dünnflüssiges Erdöl anmmelt, welches in der Fabrik von Stackmann und ɜtschy auf Steinöl verarbeitet wird und davon etwa p.C. liefert. Durch Destillation mittelst Wasserdämpfen n 4—5 Atmosphärendruck erhält man ein bräunliches ırk irisirendes Product, welches von Dr. Bussenius ıd Dr. Eisenstuck der Untersuchung unterworfen wurde .nn. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 151. 169).

Was den Gehalt des fraglichen Steinöls an Kohlenasserstoffen betrifft, so hat Dr. Eisenstuck den Antheil ɜrselben untersucht, welcher unter 180° destillirt und var nachdem zuvor durch Behandlung mittelst Salpeterhwefelsäure das Petrol, von dem später die Rede sein ird, abgeschieden war. Das von dem Säuregemisch geennte Oel wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, ber Chlorcalcium getrocknet und hierauf der fractionirten estillation unterworfen. Trotz einer ungemein zahlreichen lenge von Fractionirungen der von 5° zu 5° aufgesamıelten Destillate war es unmöglich ein Product von conantem Siedepunkt zu gewinnen.

Die einzelnen Destillate waren leicht beweglich, farbıs, von starkem Lichtbrechungsvermögen, aber indifferent egen polarisirtes Licht. Der Siedepunkt beginnt bei 70° nd steigt bald höher. Es sind nur Producte untersucht, ie zwischen 70 und 130° übergehen, und zwar 13 in ıtervallen von je 5° gewonnene Antheile. Von diesen at man Dampfdichte, procentige Zusammensetzung, spec. ew. und Ausdehnung zwischen 0° und Siedepunkt beimmt. Da aber mit lauter Gemengen gearbeitet wurde, ɔ haben die gewonnen Zahlen zu keiner sicheren Entcheidung geführt. Es hat sich nur die Alternative heraus-

gestellt, dass die fraglichen Kohlenwasserstoffe entweder homolog mit den Alkoholradicalen, also (diese mit verdoppelter Formel genommen) = $C_{2n}H_{2n+2}$ sind, oder die Formel C_nH_n besitzen. Letzteres ist das Wahrscheinlichste, und wenn man diess annimmt, dann enthält der untersuchte Theil des fraglichen Steinöls:

Hexylen $C_{12}H_{12}$, welches hauptsächlich zwischen 70° und 80° überdestillirt.

Oenanthylen $C_{14}H_{14}$, welches hauptsächlich zwischen 85—90° überdestillirt.

Caprylen $C_{16}H_{16}$, welches hauptsächlich zwischen 110—115° überdestillirt.

Nonylen $C_{18}H_{18}$, welches hauptsächlich zwischen 127—130° überdestillirt.

Folgende Uebersicht möge den Vergleich mit den bisher bekannt gemachten Eigenschaften der eben angeführten Kohlenwasserstoffe erleichtern:

	Siedepunkt.	Zusammensetzung.		Spec. Gew.	Dampfdichte.
Hexylen	71°*)	C = 85,7	H = 14,3	?	2,90
aus d. Steinöl	70—80°	C = 84,6	H = 15,7	0,713 b. 0°	3,30
Oenanthylen	99,1*) 95°**)	C = 85,7	H = 14,3	0,718 b. 18°*)	3,38
aus d. Steinöl	85—90°	C = 84,4	H = 15,4	0,727 b. 0°	3,43
Caprylen	125***)	C = 85,7	H = 14,3	0,723 b. 17°	3,87
aus d. Steinöl	110—115°	C = 84,6	H = 15,3	0,741 b. 0°	3,92
Nonylen	?	C = 85,7	H = 14,3	?	4,36
aus d. Steinöl	127—130°	C = 84,7	H = 15,3	0,744 b. 0°	4,39

*) Williams. **) Limpricht. ***) Bouis.

Diese Kohlenwasserstoffe werden von einer Mischung aus Schwefel- und Salpetersäure nicht angegriffen, selbst nach Wochen langem Erhitzen damit. Mit Pikrinsäure bilden sie verschiedene, jedoch an der Luft und über Schwefelsäure nicht haltbare Verbindungen. Aus dem Product, welches Caprylen und Nonylen enthielt, schieden sich Krystalle aus, die einmal einer Verbindung von 4 At. Pikrinsäure mit 1 At., ein anderes Mal 8 At. Pikrinsäure mit 1 At. $C_{18}H_{18}$ entsprachen. Aus der Mutterlauge davon erhielt man krystallinische Massen, die aus 8 At. Pikrinsäure und 1 At. $C_{16}H_{16}$ bestanden.

Durch Einwirkung von Chlor auf das zwischen 110—115° erhaltene Destillat bildete sich ein Gemenge farbloser Verbindungen, welches bei der Destillation zwi-

schen 150 und 220° fast vollständig überging und wasserhell war, aber bald sich gelb oder bräunlich färbte und bei erneuter Destillation stets einen kohligen Rückstand liess. Die zwischen 150 und 220° bei der Rectification von je 10° zu 10° aufgesammelten Antheile schwankten im Kohlenstoffgehalt zwischen 64,16 und 47,98 p.C., im Wasserstoffgehalt zwischen 10,59 und 5,44 p.C. und im Chlorgehalt zwischen 24,73 und 46,58 p.C. und im spec. Gew. zwischen 0,899 und 1,109. Die Analysen zeigen, dass die zwischen 150 und 200° übergegangenen Antheile als Gemenge von $C_{16}H_{15}Cl$ und $C_{16}H_{16}Cl$, das zwischen 210 und 220° erhaltene Destillat als höher gechlorte Verbindungen zu betrachten seien.

Sowohl durch weingeistige Kalilösung als durch Natrium werden die Chlorverbindungen zerlegt und auf letzterem Wege erhält man eine zwischen 100 und 130° kochende Flüssigkeit, die nach Allyl riecht und abgesehen von einer kleinen chlorhaltigen Beimengung aus einem Kohlenwasserstoff besteht, der zufolge seiner Dampfdichte (3,917), seinem spec. Gew. (0,76) und seinem spec. Volum Caprylen $C_{16}H_{16}$ war.

Aehnliche Producte bilden sich, wenn man statt Chlor Phosphorchlorid auf das Steinöl wirken lässt.

Der oben erwähnte Kohlenwasserstoff Petrol wurde von den Verf. aus dem irisirenden Rohproduct der Fabrik dargestellt, nachdem dasselbe aus einer kupfernen Blase der Rectification unterworfen war. Dabei liess man den Siedepunkt nicht über 180° steigen und gewann ein farbloses, ölartiges Liquidum von aromatischem Geruch, welches sich durch Fractionirung in Producte von 75—250° Siedepunkt zerlegen liess, aber behufs der Petroldarstellung ungetheilt verwendet wurde, obwohl die Verf. sich überzeugt hatten, dass das Petrol hauptsächlich nur in dem zwischen 120 und 140° siedenden Antheilen enthalten sei.

Zwei Theile des Oels schichtete man vorsichtig auf ein Gemenge von 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. Nach 24 Stunden hatten sich

Krystalle an der Grenze beider Flüssigkeiten gebildet, und um sie zu erhalten, zog man zuerst die Säure mittelst Heber aus und brachte das Oel sammt Krystallen auf einen mit Glasstücken verstopften Trichter. Nach Abfluss des Oels spülte man die Krystalle mit Wasser und dann mit gelinde erwärmtem Weingeist ab, um ein dickes Oel zu entfernen, und schliesslich wurden sie nach Pressen zwischen Papier und warmen Ziegelsteinen aus kochendem Weingeist wiederholt umkrystallisirt. Sie sind ein Gemenge mindestens zweier Verbindungen, von denen die eine nadelförmig, die andere flockig anschiesst. Eine Trennung ist sehr schwierig und es blieb nichts übrig, als die aus der heissen weingeistigen Lösung bis 40° herausfallenden Krystalle für sich zu sammeln und von denen zu trennen, die beim Erkalten bis zu gewöhnlicher Temperatur sich abschieden. Letztere stimmten in ihrer Zusammensetzung am besten mit der des Trinitropetrols überein, während erstere ein Gemenge aus der Trinitroverbindung eines Kohlenwasserstoffes $C_{18}H_{12}$ und aus Tetranitropetrol zu sein scheinen.

Die Zusammensetzung des *Trinitropetrols* ist $C_{16}\left.\begin{matrix}H_7\\(NO_4)_3\end{matrix}\right\}$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	39,99	39,8
H	3,38	2,9
N	17,33	17,4
O	—	39,3

Die Analyse für die über 40° herauskrystallisirenden Gemenge ergab in 100 Th.:

		$C_{18}H_9(NO_4)_3$ verlangt.
C	40,55	42,3
H	3,58	3,5
N	18,38	16,5
O	37,49	37,7

Das Trinitropetrol schmilzt zwischen 162 und 168°, sublimirt fast gar nicht, löst sich nicht in Wasser, wenig in Aether, Benzin und kaltem Weingeist, dagegen in 16 Th. kochenden Weingeists.

Nitropetroldiamin entsteht durch Behandlung einer weingeistigen Lösung des Trinitropetrols mit Schwefelwasser-

stoff und Ammoniak in der Wärme. Die aus dem kochenden Weingeist abgesetzten Krystalle werden über Schwefelsäure getrocknet und mit Salzsäure behandelt, wobei das Nitropetroldiamin sich löst und eine gelbe krystallinische Substanz von schwach basischen Eigenschaften zurückbleibt. Mittelst Ammoniak aus der salzsauren Lösung gefällt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist völlig gereinigt scheidet sich das Nitropetroldiamin in langen orangerothen klinorhombischen Prismen aus, die unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in kochendem Weingeist löslich, bei 210° zu sublimiren beginnen, bei 215° schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen. Sie bestehen aus $\left.\begin{matrix} C_{16}H_7(NO_4) \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$.

				Berechnet.
C	52,6	52,3	53,1	53,0
H	6,1	6,2	6,5	6,0
N	23,7	24,0		23,3
O				17,7

Das *schwefelsaure Nitropetroldiamin* krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in gelblichen sechsseitigen Prismen des klinorhombischen Systems

$$\left.\begin{matrix} C_{16}H_7(NO_4) \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2S_2H_2O_8 + 4\dot{H},$$

welche sich mit Wasser zersetzen.

Eine andere Verbindung $\left.\begin{matrix} C_{16}H_7(NO_4) \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2(S_2H_2O_8)_2 + 4\dot{H}$ erhält man aus der Mutterlauge des vorigen Salzes bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure. Sie bildet grosse tafelförmige Krystalle, die bei 100° 8,7 p.C. Wasser verlieren.

Versucht man die beiden eben angeführten Sulfate aus Wasser umzukrystallisiren, so entstehen basische Verbindungen, von denen die eine am leichtesten direct gewonnen wird, wenn man die freie Basis mit so wenig verdünnter *Schwefelsäure* kocht, dass noch ein Theil der-

selben ungelöst bleibt. Das Filtrat scheidet beim Erka
kleine gelbliche Blätter der Verbindung

$$\left(\left.\begin{matrix} C_{16}H_7(NO_4) \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2\right)_2 S_2H_2O_8 + 4\dot{H}$$

ab, die bei 110° ihr Krystallwasser verlieren.

Auch Chlorwassserstoffsäure liefert mehrere Ve
dungen mit der Base, die schwer völlig rein abtren
sind, weil Wasser leicht basische Salze bildet. Aus
Lösung der Base in überschüssiger Säure erhält mai
Verbindung $\left.\begin{matrix} C_{16}H_7(NO_4) \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2, 2HCl$. Wendet man aber
völligen Lösung nicht ausreichende Säure an, so li
das Filtrat beim Verdunsten über Schwefelsäure
Krystalle von $\left.\begin{matrix} C_{16}H_7(NO_4) \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2HCl$.

Wird die erste dieser Verbindungen mit Platinch
über Schwefelsäure verdunstet, so erhält man goldg
sechsseitige Tafeln $\left.\begin{matrix} C_{16}H_7(NO_4) \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2, 2HCl + 2PtCl_2 + 6\dot{H}$
sich leicht in Salzsäure und Weingeist lösen, von Wa
zersetzt werden und schon wenig über 100° Salzs
verlieren.

Triäthylnitropetroldiamin bildet sich durch langes
hitzen des Nitropetroldiamins mit Jodäthyl, wobei
jodwasserstoffsaure Verbindung entsteht. Diese krys
sirt man aus wenig heissem Wasser und erhält si
rothen rhombischen Prismen $\left.\begin{matrix} C_{16}H_7(NO_4) \\ (C_4H_5)_2 \\ H, C_4H_5 \end{matrix}\right\} N_2, HJ$. We
diese in ihrer salzsauren Lösung mit Ammoniak vers
so scheidet sich die freie Base, $\left.\begin{matrix} C_{16}H_7(NO_4) \\ (C_4H_5)_2 \\ H, C_4H_5 \end{matrix}\right\} N_2$, in ge
glitzernden Schuppen aus, löslich in Weingeist und Aet
schmelzbar bei 100° ohne Gewichtsverlust.

Die salzsaure Lösung dieser Base giebt mit Platinchlorid büschelförmige röthlichgelbe Nadeln,

$$\left.\begin{matrix} C_{16}H_7(NO_4) \\ (C_4H_5)_2 \\ H, C_4H_5 \end{matrix}\right\} N_2HCl + PtCl_2.$$

Die oben erwähnte bei Darstellung des Nitropetroldiamins sich bildende orangegelbe Substanz, welche die Verf. „gelbe Base" nennen, ist unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, löst sich aber in heissen concentrirten Säuren, auch ein wenig in Aether, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sie schmilzt bei 191—192° und sublimirt nur sehr wenig. Sie hält sehr hartnäckig eine Verunreinigung von Schwefel fest.

Ihre Zusammensetzung scheint $C_{18}H_{10}N_2O_8$ zu sein, obwohl darüber noch Zweifel zu beseitigen sind. Nur mit Chlorwasserstoff konnte eine Verbindung erzielt werden, die sich aber an der Luft sogleich wieder zerlegt.

Das im Steinöl enthaltene Petrol, $C_{16}H_{10}$, welches jedoch nicht im isolirten Zustande dargestellt worden, ist höchst wahrscheinlich noch von anderen homologen Kohlenwasserstoffen begleitet; denn das vom Trinitropetrol abgeschiedene Oel giebt nach der Rectification ein dickes gelbes Oel, welches mit der Zeit noch Krystalle giebt, die sich der Zusammensetzung $C_{18}H_9(NO_4)_3$ nähern und durch Schwefelammonium in zwei krystallinische Basen umgewandelt werden können. Auch das gelbe Oel selbst ist eine Nitroverbindung, die mit Schwefelammon sich zum Sieden erhitzt, aber keine gut charakterisirte Verbindung mehr gewährt.

XXXV.
Beiträge zur Kenntniss der Eiweisssubstanzen.

Von
Dr. **A. Fröhde** *).

IV. Ueber eine neue aromatische Säure und ihren Aldehyd unter den Oxydationsproducten der Eiweissstoffe und des Leims.

Unter den flüchtigen, nicht sauren Producten, welche man durch Oxydation des Leims und der Albuminate mit Chromsäureoxydationsmischung erhält, finden sich ausser den homologen Cyanwasserstoffäthern oder Nitrilen, nämlich der Blausäure, dem Acetonitril, Propionitril und Valeronitril, noch der Aldehyd der Benzoësäure, das Bittermandelöl und ein *nach Zimmtöl riechender ölbildender Körper*, der von Schlieper**) zuerst erhalten und von Guckelberger***) ebenfalls unter den Oxydationsproducten des Caseïns, Fibrins und Albumins beobachtet worden ist. Auch unter den Oxydationsproducten des Legumins tritt dieser Körper auf und wurde in wenigen Tropfen erhalten, als das Bittermandelöl, welches sich fast ganz bei dem mehrmaligen Destilliren und Rectificiren oxydirt hatte, übergegangen war. Obgleich dieser Körper wegen seiner geringen Menge nicht ganz von Bittermandelöl befreit erhalten werden konnte, so liess sich wenigstens das feststellen, dass derselbe bei der Rectification so wie beim Stehen an der Luft eben so wie das Bittermandelöl Sauerstoff aufnimmt, dass er wie dieses durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge in eine Säure übergeht, welche sich beim Kochen des Kalisalzes zum Theil verflüchtigt und hierbei einen eigenthümlich aromatischen an getrocknete Rosenblätter erinnernden Geruch verbreitet.

---

*) Vergl. dies. Journ. LXXVII, 290 u. LXXIX, 303 u. 483.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXIX, 1 ff.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXIV, 39 ff.

Wenn dieser Körper, wie sich hieraus vermuthen liess, aldehydartiger Natur war, so musste neben ihm auch die *zugehörige Säure* vorhanden sein und somit der Schwerpunkt der Untersuchung in die Auffindung und Gewinnung dieser Säure fallen, wo auch dann nur noch festzustellen war, dass die Säure, welche aus dem nach Zimmtöl riechenden Körper entsteht, mit der direct erhaltenen identisch sei.

In der That war mir schon beim Eindampfen der Natronsalze von den durch Oxydation des Legumins erhaltenen Säuren eine bräunlich gefärbte, flockige Substanz aufgefallen*), welche auf das Vorhandensein einer eigenthümlichen Säure zu deuten schien.

Da der Leim dieses nach Zimmtöl riechende Oel ebenfalls und in grösserer Menge liefert, so musste die vermuthete Säure sich unter den *an Natron gebundenen Säuren* finden.

Es wurden desshalb diese Natronsalze, welche nach dem Abdestilliren der Cyanüre und aromatischen Oele zurückgeblieben waren**), im Wasserbade eingedampft, die beinahe trocknen Salze in einem cylindrischen Gefässe nach und nach mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die abgeschiedenen festen Säuren durch Filtration getrennt.

Als ich diese festen Säuren durch Umkrystallisiren von den noch anhaftenden flüchtigen Fettsäuren zu reinigen versuchte, und zu diesem Zwecke kochendes Wasser auf das Filtrum spritzte, bemerkte ich, dass ein Theil des Rückstandes, als die Benzoësäure fast ganz gelöst war, *schmolz und auf dem Wasser schwamm*, in kurzer Zeit jedoch wieder erstarrte. Dieses Schmelzen gelang nur dann, wenn kochendes Wasser auf das Filtrum geleitet wurde. Es war also noch eine Säure vorhanden, deren Schmelzpunkt niedriger als die Temperatur des kochenden Wassers sein musste, jedoch auch nicht tief unter dieser Temperatur liegen konnte. Während die Benzoësäure sich also schnell

---

*) Vergl. diese Beiträge I, dies. Journ. LXXVII, p. 295.
**) *Vergl. diese Beiträge* II, dies. Journ. LXXIX, p. 306.

und leicht in heissem Wasser löste, blieb diese Säure zurück und ging in kaum bemerkbarer Menge in Lösung. Die Menge dieser zurückgebliebenen Klümpchen und Körner betrug auf das angewandte Kilogramm Leim 0,96 Grm., also beinahe $\frac{1}{10}$ p.C., während die aus der Lösung niedergefallene Benzoësäure, welche jedoch noch mit einer geringen Quantität einer dritten Säure vermischt war, 1,45 Grm. betrug also ziemlich $\frac{1}{7}$ p.C. und mithin weniger wie beim Legumin, wo ihre Menge über $\frac{1}{3}$ p.C. stieg*).

Der *Schmelzpunkt* der durch heisses Wasser längere Zeit behandelten, röthlich gefärbten Säure liegt bei 97°; Erstarrung trat bei 94—93° ein. Nimmt man aber die aus der heissen Lösung der Säure sich ausscheidenden kleinen, dem Anschein nach prismatischen Krystalle, welche ein mattes, von der Benzoësäure ganz abweichendes Ansehen besitzen, so gelingt es nicht, sie in einer Cappillarröhre bei der Temperatur des kochenden Wassers zu schmelzen, ihr Schmelzpunkt liegt etwas über 100°, einmal geschmolzen nehmen sie denselben Schmelzpunkt an, wie die durch Schwefelsäure abgeschiedene Säure, färben sich dabei dunkler und erscheinen beim Erstarren wieder schwächer gefärbt. Beim Erkalten erstarrt die Säure zu einer wachsartigen Masse, nimmt aber dabei gewöhnlich eine strahlige, garben- oder büschelförmige Structur an. Weiter erhitzt *sublimirt* sie.

Sie löst sich leicht in Aether, eben so in Ammoniak oder Kali, und treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus, wie aus ihrer Darstellung hervorgeht; angezündet brennt sie mit starker, russender Flamme, ähnlich der Benzoësäure. Sie besitzt einen sauren, stechenden Geschmack.

Da die Eigenschaften des neben dem Bittermandelöl auftretenden zweiten Oels und die durch Kochen mit Kalilauge aus ihm erhaltene Säure die Vermuthung aufkommen liessen die fragliche Säure möge der Benzoësäure-

---

*) Diese Angaben sind natürlich nur annähernd, einmal weil die Benzoësäure zu sehr an den Destillationsapparaten haftet und andererseits, weil jedenfalls ein Theil derselben weiter zersetzt wird.

reihe angehören und ihre Schwerlöslichkeit sowie ihr Schmelzpunkt auf Toluylsäure oder Cuminsäure, hinzudeuten schienen, welche letztere freilich durch Einwirkung des Chromsäureoxydationsmittels in Insolinsäure übergeht, so wurde zunächst, um einen weiteren Anhaltepunkt für die Untersuchung zu gewinnen, der Silbergehalt des *Silbersalzes* gesucht.

I. Ein Theil in Ammoniak gelöst, das Ammoniak ohne Anwendung der Wärme verdunstet, gab mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag. Von dem getrockneten Silbersalze hinterliessen 0,213 nach Verbreitung erstickender Dämpfe 0,105 Ag = 49,26 p.C.

II. Als ich einen grösseren Theil der Säure in Ammoniak gelöst erwärmte, um einen geringen Ueberschuss desselben zu verjagen, liess sich deutlich der eigenthümliche Geruch der mit den Wasserdämpfen entweichenden Säure bemerken. Zu der nicht ganz erkalteten Lösung zugesetztes Silbernitrat gab einen schwach gelblichen Niederschlag von dem 0,1125 hinterliessen 0,0755 Ag = 65,33 p.C.

Die beabsichtigte Elementaranalyse misslang dadurch, dass die an das Silber gebundene Säure sich auf einmal explosionsartig in weissen Dämpfen verflüchtigte und den Sauerstoffstrom hemmte.

Mehrere Säuren hinterlassen Kohlesilber; um diese Möglichkeit auszuschliessen, wurden die Silbermengen in *Chlorsilber* verwandelt. Die bei I. erhaltenen 0,105 Silber gaben 0,149 Chlorsilber, während die Rechnung 0,1507 verlangt.

0,073 Silber der zweiten Bestimmung lieferten 0,0975 Chlorsilber, berechnet 0,0977. Das zurückgebliebene Silber war also nicht kohlehaltig.

III. Aus der Lösung krystallisirte in kleinen *hellgrauen Körnchen* dieses basische Silbersalz heraus, während sich etwas reducirtes Silber am Rande absetzte.

Im Sauerstoffgase vorsichtig verbrannt hinterliessen 0,145 Grm. 0,0945 Ag = 66,08 p.C. und gaben 0,1065 Kohlensäure = 20,32 p.C. Kohlenstoff und 0,0185 Wasser = 1,44 p.C. Wasserstoff.

Das Silbersalz war nicht ganz frei von reducirtem Silber; das zurückgebliebene Silber enthielt keinen Kohlenstoff, denn die 0,0945 Silber lieferten 0,1265 Chlorsilber, während die berechnete Menge 0,1256 sein würde.

IV. Die übrige Menge, zur Entfernung des reducirten Silbers in warmem Wasser gelöst und über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen, krystallisirte grösstentheils in *Schüppchen* oder *Blättchen;* am Boden und an den Seiten der Schale setzten sich jedoch ebenfalls hellgraue Körnchen ab.

0,230 hinterliessen nach dem Glühen 0,1405 Silber = 61,09 p.C.

Es war diess also ein Gemenge von basischem und neutralem Salz.

Der Schmelzpunkt dieser Säure, ihre Schwerlöslichkeit in kaltem und heissem Wasser, ihre Eigenschaft sowohl frei als an Silber gebunden zu verpuffen, stimmte mit keiner bekannten Säure überein. Fumarsäure, die sich nach Mühlhäuser*) unter den Oxydationsproducten der eiweissartigen Körper findet, wenn man Salpetersalzsäure auf letztere einwirken lässt, konnte es nicht sein, wenn auch der Silbergehalt des basischen Silbersalzes, von Mühlhäuser zu 65,4 gefunden, hiermit übereinstimmte, weder nach den Analysen noch nach der Eigenschaft bei 97° zu schmelzen, indem Fumarsäure erst auf 200° erhitzt sich verflüchtigt, ohne vorher zu schmelzen.

Die Eigenschaft des Silbersalzes, einen Theil der Säure beim Erwärmen zu verlieren, in ein basisches Silbersalz überzugehen und hierbei das Silber zu reduciren, schien auf *Angelicasäure* hinzudeuten (nach älteren Angaben schwimmt diese auf heissem Wasser als Oel), deren Vorhandensein desshalb möglich war, weil sie in so naher Beziehung zur Valeriansäure steht und sich nach Neubauer*) unter den Producten finden soll, welche letztere durch Oxydation mit übermangansaurem Kali liefert. Wirklich entsteht durch Zusatz von Eisenchlorid zu der Lö-

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 171.

**) Ebendas. CVI, 64.

sung des neutralen Ammoniaksalzes ein hellgelb- oder fleischrother Niederschlag, der dem, welchen die Angelicasäure giebt, sehr ähnlich ist; dieser Niederschlag löst sich durch Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure auf und macht einer blutrothen Färbung Platz, bildet sich jedoch von Neuem nach dem Zusatz eines Tropfens Ammoniak nach dem Erwärmen. War die fragliche Säure ein Glied der Reihe $C_{2n}H_{2n-2}O_4$, so musste sie sich durch schmelzendes Kalihydrat in Essigsäure und eine flüchtige Fettsäure zerlegen. Es wurde desshalb ein Theil der festen Säure mit überschüssiger Kalilauge eingedampft und kurze Zeit geschmolzen, die befeuchtete Masse mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; aber es war nicht die Spur eines Geruchs nach Essigsäure oder Propionsäure*) oder nach einer anderen flüchtigen Fettsäure zu bemerken. Ein nochmaliger Versuch erwiess dasselbe. Die Säure konnte daher nicht Angelicasäure sein, noch überhaupt der Acryl- oder Oelsäurereihe angehören.

Die Silbersalze zeigten zwar eine grosse Leichtigkeit sich zu zersetzen; da es indess ungewiss war, ob die Salze mit anderen Basen grössere Beständigkeit zeigen würden, — beim Kochen mit kohlensaurem Natron bildeten sich bräunliche, humusähnliche Flocken, — so zog ich es vor, den noch vorhandenen grösseren Theil auf die Darstellung des neutralen Silbersalzes zu verwenden. Nur einen kleinen Theil versuchte ich an Baryt zu binden.

V. Ein Theil der Säure mit Barythydrat digerirt, von kohlensaurem Baryt befreit und über Schwefelsäure längere Zeit der Krystallisation überlassen, gab ein krystallinisches *Barytsalz.*

0,1145 bei 30° getrocknet hinterliessen im Sauerstoffgase verbrannt 0,061 kohlensauren Baryt = 37,05 p.C. Baryum und gaben Wasser 0,032 = 3,10 p.C. Wasserstoff.

Kohlensäure	0,150	
dazu von kohlensaurem Baryt	0,0136	
	0,1636	= 38,91 p.C.

*) Vergl. unten.

Das Barytsalz war leicht löslich, schmolz beim Erhitzen und zersetzte sich unter Schwärzung. Es enthielt Krystallwasser, wie sich daraus ergab, dass sich beim Erhitzen des Verbrennungsrohrs der oberere Theil desselben mit feinen Tröpfchen beschlug.

VI. Das aus der Ammoniakverbindung durch Silbernitrat gefällte Salz gab in Wasser gelöst und über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen ein in Schüppchen krystallisirendes Silbersalz.

0,088 hinterliessen 0,0455 Silber = 50,56 p.C. = 0,059 Chlorsilber = 0,0444 Silber.

VII. 0,119 gaben 0,0585 Silber = 49,16 p.C. und 0,143 Kohlensäure = 32,80 Kohlenstoff.

VIII. Nach dem Eindampfen der Mutterlauge bildeten sich die grauen Körnchen des basischen Silbersalzes, von dem 0,3305 Grm. 0,215 Silber hinterliessen = 65,05 p.C.

Die Analysen sind, mit geringen Mengen Materials ausgeführt und zwar, eine ausgenommen, mit den Silbersalzen, die sich im Lichte und in der Wärme leicht verändern, es fehlt namentlich an Analysen der freien Säure, indess verhalten sich Silber und Baryum zum Kohstoff fast genau wie 1 : 12 oder 2 : 12, es lässt sich daher als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung die Formel $C_{12}H_4O_4$ hinstellen, welche durch die unten angegebenen Zersetzungen des Aldehyds eine weitere Bestätigung gewinnt, so dass also diese Säure das erste Glied der Benzoësäurereihe $C_{2n}H_{2n-8}O_4$ sein würde. So viel ist gewiss, sie ist eine *noch unbekannte neue Säure*, wesshalb ich sie, um ihren Ursprung anzudeuten, *Collinsäure* zu nennen vorschlage. Sie zeigt ebenfalls jene Eigenschaft, welche den ersten Gliedern mehrerer homologen Reihen eigenthümlich ist, wie der Ameisensäure und Propionsäure aus der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$, der Acrylsäure und Angelicasäure aus der Reihe $C_{2n}H_{2n-2}O_4$, der Cyanwasserstoffsäure aus der Reihe $C_{2n}H_{2n-1}N$ und selbst auch der Oxalsäure aus der Reihe $C_{2n}H_{2n-2}O_8$, jene Eigenschaft nämlich, *leicht* bei Gegenwart gewisser Agentien *Zersetzungen einzugehen* oder am Lichte schnell *reducirbare Silbersalze* zu bilden. Die übrigen Eigenschaften stimmen mehr mit der Toluyl- oder

Cuminsäure überein, weniger mit der Benzoësäure, namentlich kommt die Löslichkeit und der Schmelzpunkt der Cuminsäure nahe. Ueberhaupt nimmt die Benzoësäure in der Reihe $C_{2n}H_{2n-8}O_4$ dieselbe Stellung ein, wie die Valeriansäure in der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$, welche letztere Säure die Buttersäure in ihren Alkalisalzen austreibt; ein ungerades Multiplum von C_2 ist in beiden Fällen von einer Aenderung der Eigenschaften begleitet.

Für die Formel $C_{12}H_4O_4$ ergiebt sich folgende *Uebersicht der Resultate:*

Das neutrale Silbersalz $C_{12}H_3AgO_4$:

	Berechnet in 100 Th.		Gefunden. I.	II.	III.	Mittel.
12C	= 72	33,49	—	—	32,80	—
3H	= 3	1,39	—	—	—	—
4O	= 32	14,89	—	—	—	—
Ag	= 108	50,23	49,29	50,56	49,16	49,67
	215	100				

Ag : C = 1 : 12,01.

Das basische Salz $C_{12}H_3AgO_4 . AgO$:

	Berechnet in 100 Th.		Gefunden. II.	III.	IV.	Mittel.
12C	72	21,75	—	20,32	—	—
3H	3	0,91	—	1,44	—	—
5O	40	12,08	—	12,16	—	—
2Ag	216	65,26	65,33	66,08	65,05	65,48
	331	100		100		

Ag : C = 1 : 5,81 = 2 : 11,62.

Das Barytsalz $C_{12}H_3BaO_4$ + aq.

	Berechnet in 100 Th.		Gefunden.
12C	72	39,03	38,91
4H	4	2,17	3,10
5O	40	21,67	20,94
Ba	68,5	37,13	37,04
	184,5	100	100

Ba : C = 1 : 11,95.

Mit *Angelicasäure*, die ich der Güte des Herrn Prof. O. L. Erdmann verdanke, habe ich nachträglich die Collinsäure verglichen. Ausser der erwähnten auffälligen Aehnlichkeit in Form und Verhalten des Silbersalzes war keine weitere Gleichheit der Eigenschaften zu bemerken. Durch

schmelzendes Kalihydrat konnten selbst kleine Mengen Angelicasäure erkannt werden. Dampft man einige Milligrammen auf die oben angegebene Weise mit überschüssiger, frischer Kalilauge ein und schmilzt die trockne Masse wenige Augenblicke über freiem Feuer, so lässt sich nach dem Befeuchten mit Wasser beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure noch ein empfindlicher Geruch nach Propionsäure bemerken. Das Baryt- und Silbersalz zeigen ebenso behandelt dieselbe Reaction. Versetzt man freie Angelicasäure etwa von der Grösse eines Nadelknopfs mit Oxalsäure oder Weinsäure, so kann man neben der Essigsäure noch deutlich den Geruch der Propionsäure empfinden. Die Collinsäure zeigte, wie erwähnt, keineswegs diese Reaction.

Der *Aldehyd der Collinsäure* oder das *Collylhydrür* findet sich unter den Oxydationsproducten des Leims, Caseïns, Fibrins, Albumins, Legumins und wahrscheinlich auch der übrigen Eiweisskörper nach der Einwirkung von Chromsäureoxydationsmischung, ist dickflüssig, röthlichgelb, nach der Rectification farblos, nimmt unter Trübung durch den Sauerstoff der Luft wieder goldgelbe Farbe an und riecht ziemlich ähnlich dem Zimmtöl. Mit Ammoniak in einem verschlossenen Gefässe längere Zeit aufbewahrt verwandelt er sich allmählich, ähnlich wie das Bittermandelöl in eine *weisse krystallinische* Substanz, wahrscheinlich die dem Hydrobenzamid entsprechende Verbindung $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_3)_3\\ H_3\end{matrix}\right\}N_2$.

Kalilauge ist anscheinend ohne Einwirkung; das Oel schwimmt darauf; durch anhaltendes Kochen indess geht es, nachdem es einige Zeit in Kalilauge der Luft ausgesetzt war, in die *Säure* über, welche sich theilweise in braune humusähnliche Flocken zersetzt. Diese Flocken lösen sich in Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe.

Ueberlässt man die an Kali gebundene Säure der Krystallisation über Schwefelsäure, so bilden sich bald *Nadeln*, die sich dadurch vom benzoësauren Kali unterscheiden, dass dieses, wenn es durch Behandeln von Bitter-

mandelöl mit weingeistiger oder wässriger Kalilauge erhalten wird, in federartig vereinigten Nadeln krystallisirt*). Wird das Kalisalz mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die Collinsäure ab. Sie bleibt mit Aether ausgezogen beim Verdunsten desselben als amorphe, braunrothe Masse zurück und giebt mit Eisenchlorid den hellrothen Niederschlag. Taucht man die in einer Capillarröhre befindliche Säure in kochendes Wasser, so schmilzt sie sehr leicht; der Schmelzpunkt liegt indess niedriger als der mit Schwefelsäure abgeschiedenen oder krystallisirten Säure. Die humusartige Beimengung oder die Einwirkung des Aethers scheint den Schmelzpunkt zu erniedrigen.

Die Bildung humusähnlicher Flocken bei der Einwirkung von Kalilauge auf den Aldehyd so wie beim Kochen der Säure mit Kalilauge oder kohlensaurem Natron erinnert in auffälliger Weise an die von Woskresensky**) durch Einwirkung von Kali und dem Sauerstoff der Luft aus Chinon und Hydrochinon erhaltene schwarze Masse, welche mit Säuren versetzt einen voluminösen schwarzen, der Humussäure ähnlichen und in Wasser und Alkohol schwer löslichen Niederschlag giebt. Diese Chinonsäure genannte dunkle Substanz hat fast dieselbe Zusammensetzung wie die Melansäure, welche sich durch Oxydation des Kaliumsalicylürs an feuchter Luft neben Essigsäure bildet***). Beide, salicylige Säure und Chinon, sind Derivate des Phenyloxydhydrats, wenn auch das Chinon noch nicht direct aus einer Phenylverbindung hervorgebracht ist. In der That ist von Schlieper†) beobachtet worden, dass

---

*) Gregory, Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 125.

**) Dies. Journ. XXXIV, 253.

***) Gerhardt, org. Chemie. III, 323. Wahrscheinlich erniedrigt die humusartige Beimengung den Silber- und Kohlenstoffgehalt der Collinsäure.

Piria fand das melansaure Silber zusammengesetzt:

		Collinsäure enthält:	
		Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	27,27	32,80	33,49
Wasserstoff	1,95	—	1,39
Silber	48,00	49,16	50,23

†) A. a. O. „Leitet man bei auffallendem Licht Chlor zu diesem Körper, *so wird dasselbe unter* Bildung von Salzsäure aufgenommen

das nach Zimmtöl riechende Oel — nach dem Obigen der Aldehyd der Collinsäure — zum *Phenyloxydhydrat* in Beziehung steht.

Chinonsäure, Melansäure (Spirhuminsäure nach Berzelius) weisen ihrerseits auf die Apoglucinsäure hin, die man aus der durch Kochen von Zucker mit Säuren erhaltenen Glucinsäure erhält. Es ist möglich, dass die Humuskörper, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf *albuminartige Körper* (auch Legumin) gebildet werden aus eben dem Atomcomplex, aus welchem das Collylhydrür stammt, ihren Ursprung nehmen; indess hat jene Hypothese mehr Wahrscheinlichkeit, dass diese Humuskörper wirklich aus Kohlehydraten, welche in den Albuminaten Paarungen eingegangen sind, hervorgehen. In der That scheint dafür unlängst ein Beweis gefunden zu sein, indem das *Pyrrhol* *) als Derivat der *Pyroschleimsäure* erkannt wurde, welche durch Einwirkung der Hitze auf Schleimsäure entsteht. Die Schleimsäure ist bisher nur aus Kohlehydraten namentlich Milchzucker gewonnen worden.

Wie erwähnt ist noch eine *dritte aromatische Säure* unter den festen Säuren vorhanden. Nimmt man nämlich die von der Collinsäure durch heisses Wasser getrennten

---

und bei längerer Einwirkung in eine *weisse, feste, in Aether unlösliche Substanz* verwandelt. Wird die Chlorverbindung mit Kalilauge destillirt, so färbt sich das Oel *blutroth* und geht theilweise über. Der alkalische Rückstand giebt mit einer Säure übersättigt einen starken nicht zu verkennenden Geruch noch *Phenylhydrat*, während sich ein braunes Harz abscheidet. „Durch Salpetersäure wurde das nach Zimmtöl riechende Product oxydirt."

Der Collylwasserstoff verhält sich also auch nach diesen Versuchen ganz wie das Bittermandelöl. Wird dieses mit feuchtem Chlorgas gesättigt, so erstarrt es nach einiger Zeit zu einer festen, krystallinischen Masse, welche unlöslich in Wasser und *sehr wenig löslich* in kaltem *Aether* ist. (Handwörterbuch der Chem. I, 748 und Supplementbd. 525.) Das Verhalten des gechlorten Oels gegen Kalilauge erinnert an die Einwirkung dieser auf die gechlorten Producte des Chinons.

*) Schwanert, Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV.

letzten Theile der festen Säuren — die ersten Mengen sind reine Benzoësäure — und löst wieder in heissem Wasser, so bleibt etwas Collinsäure zurück und es fällt zuerst der grössere Theil der *Benzoësäure*, nicht ganz frei von Collinsäure, die sich durch Verpuffen bei der Elementaranalyse zu erkennen gab.

0,103 gaben im Sauerstoffgase 0,259 Kohlensäure oder 68,58 Kohlenstoff und 0,0455 Wasser = 4,81 p.C. Wasserstoff.

Benzoësäure enthält:

	Berechnet.	Gefunden.
14C	68,85	68,58
6H	4,92	4,81
4O	26,23	—
	100	

Die zuletzt niedergefallenen Krystalle, von der Benzoësäure dem Ansehen nach verschieden, enthielten noch eine dritte Säure. Als sie von Neuem gelöst wurden, so bildeten sich *schneeflockenartig* aneinander gereihte grosse, schwebende Krystalle, welche in auffallendem Grade das Licht zurückwarfen, wobei es *alle Farben des Spectrums* zeigte. Die Lösung der abfiltrirten Krystalle in Ammoniak gab mit Silbernitrat gefällt einen weissen Niederschlag, der in heissem Wasser gelöst und umkrystallisirt wurde.

0,0645 hinterliessen 0,0295 Silber = 45,8 p.C.

Die Lösung, aus der die Krystalle entfernt waren, wurde eingedampft und über Schwefelsäure getrocknet.

0,0684 ergaben 0,175 Kohlensäure = 69,79 p.C. Kohlenstoff und 0,036 Wasser = 4,86 p.C. Wasserstoff.

Benzoësäure war sicher noch darin, ob die Säure von höherem Atomgewicht Toluylsäure gewesen sei, liess sich hiernach nicht bestimmt entscheiden, Toluylsäure verlangt 44,44 p.C. Silber, während 45,8 gefunden wurden.

Die Säure selbst enthält:

	Berechnet.	Gefunden.
16C	70,59	69,79
8H	5,88	4,86
4O	23,53	—

Mühlhäuser*) hat durch Einwirkung von Salpetersalzsäure auf Eiweiss, Fibrin oder Kleber eine Säure von der Formel $C_{16}H_6Cl_2O_4$ erhalten, welche, wenn man Cl_2 durch H_2 ersetzt denkt, mit der obigen der Formel nach übereinstimmt.

Die Trennung durch Sublimation hätte wahrscheinlich ein sicheres Resultat ergeben.

Die Beziehungen des Aldehyds der Collinsäure zum Chinon oder Phenyloxydhydrat, die sich erst am Ende der Untersuchung herausstellten, weiter zu verfolgen, so wie die Collinsäure im freien Zustande zu analysiren oder eine Aetherverbindung derselben darzustellen, fehlte es an Material, weiteres Material zu gewinnen an Zeit — um ungefähr 10 Grm. zu erhalten, müsste man mindestens 4 bis 500 Kilogrm. Oxydationsmischung destilliren, — ich ziehe es daher vor, die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, um so auf eine Säure aufmerksam zu machen, die wahrscheinlich noch anderswo angetroffen werden wird. Ich selbst hoffe dieselbe bald auf einem anderen Wege zu erhalten.

Die Untersuchungen sind im Laboratorium des Herrn Dr. Sonnenschein angestellt.

*) A. a. O.

XXXIV.

Vorläufige Mittheilung über Zersetzungsproducte der Eiweisskörper.

Von

Dr. **Erlenmeyer** und Dr. **A. Schöffer.**

(Vorgetragen im naturh.-med. Verein zu Heidelberg.)

Die Eiweisskörper sind schon vielfach Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen, aber trotzdem, dass man die Methoden der Untersuchung in der mannigfaltigsten Weise abgeändert hat, so ist man doch immer im Zweifel über die chemische Natur dieser Körper.

Liebig hat meines Wissens zuerst die Vermuthung ausgesprochen, dass Albumin, Fibrin und Caseïn gepaarte Verbindungen seien, welche als Paarlinge unter anderen Tyrosin und Leucin enthalten, dass in ähnlicher Weise das Glykokoll oder eine Substanz, welche durch Aufnahme der Elemente des Wassers Glykokoll bildet, als Paarling in dem Leim enthalten sei. Liebig gründete diese Vermuthung auf die Thatsache, dass, wie Bopp gezeigt hat, sowohl bei der Fäulniss als auch bei Einwirkung von Alkalien und Säuren auf die Eiweisskörper Tyrosin und Leucin beziehungsweise Glykokoll und Leucin als constante Zersetzungsproducte auftreten, und dass ferner, wie Schlieper und Guckelberger dargethan haben, durch die Einwirkung oxydirender Agentien auf die Eiweisskörper ähnliche Producte entstehen wie bei der Oxydation von Leucin etc.

Gestützt auf diese Vermuthung Liebig's haben wir uns die Aufgabe gestellt, die Zersetzungsproducte der Eiweisskörper durch Fäulniss und durch Einwirkung von Schwefelsäure noch einmal genauer, wie es von früheren Untersuchern geschehen ist, und ganz besonders der Quantität nach zu studiren. Wir hielten es ganz besonders für wichtig zu ermitteln, in welchen verschiedenen Formen *der ganze Stickstoff* der Eiweisskörper nach der Zer-

setzung wiedererhalten werde. Die Resultate, welche wir bis dahin erhalten haben, können nur als vorläufige betrachtet werden, und wir würden sie noch nicht veröffentlichen, wenn wir noch ferner zusammen arbeiten könnten. Da sich Schöffer mit anderen Untersuchungen beschäftigen muss, so werde ich allein die Versuche fortsetzen und die Resultate vervollständigen.

Wir behandelten elastisches Gewebe, Hühnereiweiss, Käsestoff, Blut und Fleischfaser, leimgebendes Gewebe und Horn mit Schwefelsäure, welche aus 1 Th. Schwefelsäurehydrat und 1½ Th. Wasser bestand.

Wir fanden im Allgemeinen, dass ein Verhältniss von 1 Th. trockner Substanz zu 5 Th. solcher Säure das günstigste ist. Nur bei Horn war es nöthig auf 1 Th. 10 Th. Schwefelsäure anzuwenden, die Dauer des Kochens haben wir so weit abgekürzt, dass wir zuletzt nur 3 Stunden lang kochten und die Substanzen ebenso zersetzt fanden, als wenn wir 48—50 Stunden gekocht hatten.

Das Nackenband liefert bei dieser Behandlung nicht blos Leucin, wie Zollikofer angegeben hat, sondern auch Tyrosin:

von dem ersteren erhielten wir rein 36 p.C.,
bei einem anderen Versuch 45 „
bei einem dritten (48stündiges Kochen) 41 „

die Mutterlaugen enthielten noch Leucin, welches sehr schwierig rein darzustellen war.

Tyrosin erhielten wir nur ¼ p.C.

Blutfibrin lieferte ein von vornherein fast vollständig reines Tyrosin, wenn man die neutrale Flüssigkeit bis ungefähr 1,08—1,10 spec. Gew. abdampfte und erkalten liess. Auch das Leucin, welches wir daraus darstellten, liess sich ziemlich leicht reinigen.

Die Menge des letzteren betrug 14 p.C.
Die Menge des Tyrosins 2 „

Fleischfibrin liefert nicht ganz 1 p.C. reines Tyrosin und ungefähr 18 p.C. Leucin.

Hühnereiweiss lieferte 1 p.C. Tyrosin und etwa 10 p.C. *Leucin.*

Horn lieferte ungefähr 10 p.C. Leucin und 3,6 p.C. Tyrosin, während Hinterberger nur 1 p.C. fand.

In Bezug auf die Reactionen des Tyrosins haben wir Folgendes gefunden: Reines Tyrosin giebt in wässriger Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd sehr bald eine rothe Färbung und besonders beim Kochen einen rothen krystallinischen Niederschlag. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt erst nach längerem Kochen eine sehr schwache rothe Färbung wahrscheinlich durch Oxydbildung veranlasst. Ausser dem Leucin und Tyrosin fanden wir noch in Fibrin, Albumin, Caseïn den von Bopp zuerst beobachteten Körper.

Die Quantitäten, welche wir erhielten, waren sehr gering, so dass wir nur eine vorläufige rohe Analyse davon machen konnten. Diese hat uns aber gezeigt, dass wir es nicht mit *einem* Körper, sondern mit einem Gemenge von verschiedenen zu thun hatten, von welchen jedenfalls einer schwefelhaltig ist.

Erst nachdem unser Material verbraucht war, wurden wir mit einer Arbeit von O. Hesse über die Fäulnissproducte der Hefe*) bekannt. Unter diesen scheint sich ein ganz ähnliches Gemenge zu befinden.

Die Details unserer Untersuchung haben wir im II. Jahrgang der Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Erlangen, F. Enke, p. 315 niedergelegt.

---

*) Dies. Journ. LXX, 34.

XXXVII.
Ueber das Amylenoxyd.

Von

Dr. **Alexander Bauer** *).

(Aus d. Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. III, 250. Vom Verf. mitgetheilt.)

Würtz hat in seiner Arbeit über die Glykole dargethan, dass man durch Behandlung des Chlorhydrins des Aethylenglykols mit Kalilösung einen dem Aldehyd isomeren Körper C_2H_4O **) erhält. Dieser Körper, das Aethylenoxyd, zeichnet sich durch seine entschieden basischen Eigenschaften aus und ist als der wahre Aether des Glykols zu betrachten. Das nähere Studium dieser Verbindung hat zu so merkwürdigen Resultaten geführt, dass es höchst wünschenswerth ist, auch die demselben homologen Körper, die Aether der übrigen bisher bekannten zweiatomigen Alkohole, kennen zu lernen.

Ich folgte der Aufforderung des Herrn Prof. Würtz, die Darstellung des Amylenoxydes zu versuchen und diesen Körper zu studiren. In folgenden Zeilen theile ich die Resultate mit, die ich im Laufe meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand erhielt.

Die erste Arbeit, die unternommen werden musste, war dem Gesagten zu Folge die Darstellung des Amylglykols, wozu die Methode bereits von Würtz angegeben wurde.

Die Bereitung dieses Körpers ist übrigens eine mit mehrfachen Schwierigkeiten verknüpfte Arbeit, und ich werde daher im folgenden einige Bemerkungen über die Darstellung des Amylglykols vorausschicken.

---

*) Eine kurze Notiz über diese Arbeit wurde bereits in diesem *Bande p.* 159 gegeben.

**) $C = 12$, $O = 16$, $H = 1$.

Die Schwierigkeiten, den Amylenglykol rein darzustellen, rühren vorerst daher, dass es schwer möglich ist, das Bromamylen $C_5H_{10}Br_2$ (aus welchem man durch Behandlung mit essigsaurem Silberoxyd und nachheriger Verseifung des gebildeten Acetats mit Kali den Amylglykol darstellt), rein zu erhalten.

Bei der Darstellung des Bromamylens durch Einwirkung des Broms auf Amylen bilden sich nämlich nach Cahours*) neben Bromamylen noch mehrere andere Producte. Um das rohe Bromamylen zu reinigen, muss man es einer fractionirten Destillation unterwerfen.

Bei dieser Destillation beobachtet man, dass das Thermometer vorerst zwischen 30 und 35° längere Zeit stehen bleibt, wobei eine leicht bewegliche ätherische Flüssigkeit überdestillirt, welche nur Spuren von Brom enthält, wovon man sie durch wiederholte Destillationen leicht befreien kann.

Dieser Körper enthält nach einer vorgenommenen Analyse in 100 Th.:

	Versuch.		Theorie.
Kohlenstoff	83,90	C_5	83,33
Wasserstoff	16,72	H_{12}	16,60

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$C_5H_{12} = \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}$$

Ohne Zweifel bildet sich dieser Kohlenwasserstoff, das *Amylhydrür*, neben Amylen, bei der Einwirkung des Chlorzinks auf Amylalkohol, kann aber durch die fractionirte Destillation, der man immer das Amylen unterwerfen muss, von demselben nicht getrennt werden, da sein Siedepunkt dem Siedepunkt des Amylens sehr nahe liegt. Da sich indess das Amylhydrür mit Brom nicht verbindet, so wird es, nachdem das Bromamylen bereits gebildet ist, demselben beigemengt bleiben und kann durch eine fractionirte Destillation leicht von demselben getrennt werden.

Nachdem dieser Körper übergegangen ist, steigt das Thermometer fast gleichförmig und rasch bis gegen 160°.

*) *Cahours, Compt. rend. XXXI, 294.* (Dies. Journ. LI, 249.)

Das Product, welches während dieser Zeit übergeht, ist ein Gemenge des eben genannten Amylhydrürs mit dem gebromten Amylen C_5H_9Br. Sobald das Thermometer über 160° steigt, beginnt die Destillation des Bromamylens begleitet von einer theilweisen Zersetzung, die sich durch eine Schwärzung der Flüssigkeit und durch Bildung von Bromwasserstoffsäuregas kund giebt.

Die grösste Menge des Bromamylens geht zwischen 170° und 175° über. Ueber 180° ist die Zersetzung eine vollständige, schliesslich erhält man einen kohligen Rückstand im Destillationsgefäss.

Es ist wichtig zu bemerken, dass die Zersetzung durch die Destillation, bei Anwendung von wasserhaltigem Bromamylen schon bald über 50° eintritt, während sie bei der Destillation von vollkommen trocknem Bromamylen erst bei etwa 140° beginnt. Es ist daher nothwendig, das Bromamylen vor seiner Destillation, nachdem man es mit Kalilösung geschüttelt und mit Wasser gewaschen hat, über einigen Stücken Chlorcalcium zu trocknen.

Handelt es sich um die Darstellung des Amylglykols, wie in vorliegendem Falle, so ist es indess nicht vortheilhaft das Bromamylen einer vollständigen Destillation zu unterwerfen, es ist genügend, dasselbe einer theilweisen Destillation zu unterziehen. Man erhitzt es zu dem Ende bis 160° und betrachtet das über 160° zurückbleibende als Bromamylen.

Um die Menge von essigsaurem Silberoxyd zu berechnen, welche nöthig ist, um eine gewisse Menge Bromamylen in Amylglykolacetat zu verwandeln, genügt es nicht nach der theoretischen Formel die Menge des Silbersalzes zu berechnen; denn das Bromamylen enthält, wie aus den oben angeführten Umständen hervorgeht, eine sehr veränderliche Menge von Brom, eine Menge, die sowohl weniger als auch mehr, wie die Formel angiebt, betragen kann. Es ist daher nothwendig, in dem anzuwendenden Bromamylen die Menge des vorhandenen Broms durch Analyse zu ermitteln und dann einen kleinen Ueberschuss des Silbersalzes anzuwenden.

Die Reaction des essigsauren Silberoxyds auf das
lromamylen geht langsam vor sich und man muss das
emenge beider Körper längere Zeit im Wasserbade er-
itzen. Für ein Gemenge von 300 bis 400 Grm. Brom-
mylen sind hierzu 5 bis 6 Tage erforderlich. Nur auf
iese Weise gelingt es, ein reines, fast farbloses und von
lromverbindungen beinahe freies Acetat des Amylglykols
u erhalten.

Atkinson hat zur Darstellung des Glykols die Reaction
es Bromäthylens auf essigsaures Kali benutzt. Ich habe
ersucht, auch bei der Darstellung des Amylglykols das
ssigsaure Silberoxyd durch essigsaures Kali zu ersetzen,
m die Anwendung des kostspieligen Silbersalzes zu um-
ehen. Es ist mir diess auch gelungen. Eine alkoholi-
che Lösung von getrocknetem essigsaurem Kali wirkt bei
egenwart von freier Essigsäure auf das Bromamylen ein,
enn man das Gemenge dieser Körper mehrere Tage auf
00° erhitzt und es bildet sich essigsaures Amylenoxyd
ach folgender Gleichung:

$$2\left(\left.\begin{matrix}K\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\right) + C_5H_{10}Br_2 = \left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\2(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O_2 + 2KBr.$$

Uebrigens geht die Reaction nur langsam vor sich,
nd ich habe bisher stets der Anwendung des Silbersalzes
ür die Darstellung des Amylglykols den Vorzug gegeben.
Jeber die quantitativen Ergebnisse dieser Methode werde
ch in einer späteren Mittheilung Rechenschaft geben.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Acetat
es Amylglykols ist nicht rein, sondern enthält insbeson-
ere nicht unbeträchtliche Mengen von freier Essigsäure,
elcher auch dessen saure Reaction zuzuschreiben ist, da
as reine Acetat des Amylglykols vollkommen neutral ist.

Die Verseifung des Amylglykolacetats kann nicht mit
laryt vorgenommen werden, sondern man muss hierzu
ali anwenden und zwar bei Rothglühhitze geschmolzenes
nd im heissen Mörser so fein als möglich gepulvertes
ali. Diese Art der Verseifung erfordert grosse Vorsicht,
a sich bei Hinzugabe von Kali die Flüssigkeit beträcht-
ch erhitzt und bei unvorsichtigem Zugeben von Kali
icht eine Zerlegung des Glykols erfolgen kann. Aber

selbst wenn man alle für diese Verseifungsmethode nothwendigen von Würtz in seiner oben angeführten Abhandlung mitgetheilten Vorsichten beobachtet, so misslingt meistens der Versuch der Verseifung. Gewöhnlich schon bei der Verseifung mit der ersten Hälfte von Kali trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, destillirt man ab, so erhält man natürlich ein ebenfalls zwei Schichten bildendes Destillat. Die untere Schichte dieses Destillates ist Wasser mit Amylglykol, die obere besteht grösstentheils aus dem Monoacetat des Amylglykols $\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ H \\ C_2H_4O \end{matrix}\right\} O_2$ und aus den dem ursprünglichen Acetat anhängenden Verunreinigungen.

Um aus diesem Destillat wieder Glykol zu gewinnen, muss man beide Schichten mittelst Scheidetrichter trennen, die obere neuerdings verseifen und die untere sehr langsam verdampfen lassen, wobei der Glykol zurückbleibt. Verluste sind dabei unvermeidlich und man muss daher diesen Uebelstand vermeiden, der nur in der Gegenwart von freier Essigsäure seinen Grund hat. Bei der Verseifung mit wasserfreiem Kali bildet sich nämlich durch seine Einwirkung auf Essigsäure essigsaures Kali und Wasser. Das gebildete Wasser löst einen Theil des neuerdings hinzugefügten Kalis auf und bildet Kalilösung, trennt sich von dem Acetat, welches in Wasser löslich ist als Schichte ab und steht der weiteren Verseifung hinderlich im Wege. Bei der Destillation scheinen überdiess durch die Gegenwart von Wasser noch andere Zersetzungsprocesse eingeleitet zu werden, die einen Verlust von Glykol verursachen.

Es ist am vortheilhaftesten, um diesen Uebelständen auszuweichen, auf folgende Weise zu verfahren: Man versetzt vorerst das zu verseifende Acetat mit einer ganz geringen Menge von Kali, etwa dem zehnten Theil seines Gewichtes, und destillirt dann ab. Das Destillat enthält nun keine oder nur sehr wenig freie Essigsäure, dagegen *Wasser*. Man unterwirft es nun, bevor man zur eigent-

lichen Verseifung schreitet, einer fractionirten Destillation und entfernt alles was unter 140° übergeht.

Die Hauptmasse der unter 140° übergehenden Flüssigkeit ist Wasser. Aber es gehen auch zugleich die oben erwähnten dem Acetat des Amylglykols stets anhängenden Verunreinigungen grösstentheils mit.

Unter diesen Verunreinigungen habe ich die Gegenwart des gebromten Amylen C_5H_9Br nachgewiesen, dessen Entstehung aus dem Bromamylen durch Einwirkung des essigsauren Silberoxyds sich leicht nach folgender Gleichung erklärt:

$$C_5H_{10}Br_2 + \left.\begin{matrix}Ag\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = C_5H_9Br + \left.\begin{matrix}H\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + AgBr.$$

Dieser Körper ist indess bei gut geleiteter Operation nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Es ist mir ferner gelungen, eine andere zwischen 120° und 130° siedende Flüssigkeit zu trennen, ich habe aber nur sehr wenig davon bekommen und war auch nicht im Stande sie vollkommen zu reinigen, kann mich daher auch nicht mit Sicherheit über ihre Natur aussprechen. Ich habe indess festgestellt, dass sie ein Acetat ist und die Analyse hat folgende Resultate gegeben: 100 Theile der Verbindung enthalten:

	Versuch.	Theorie.	
Kohlenstoff	65,46	C_7	= 65,62
Wasserstoff	10,38	H_{12}	= 9,37
Sauerstoff	—	O_2	= 25,00
			99,99

Die Zahlen stimmen mit der Formel $C_7H_{12}O_2 = \left.\begin{matrix}C_5H_9\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ nahezu überein.

Die Gegenwart dieses Körpers kann durch Einwirkung des essigsauren Silberoxyds auf das gebromte Amylen C_5H_9Br nach folgender Gleichung:

$$C_5H_9Br + \left.\begin{matrix}Ag\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_5H_9\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + AgBr$$

erklärt werden.

Es kann die Bildung dieses Productes auch dadurch erklärt werden, dass unter gewissen Umständen dem *Monoacetat des Amylglykols* durch Kali zwei Aequivalente

Wasser entzogen werden, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:

$$\left.\begin{matrix} C_5H_{10}'' \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_5H_9 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + H_2O.$$

Hat man alle angeführten Vorsichten befolgt, so erhält man erfahrungsgemäss von 100 Grm. Acetat etwa 24 Grm. reinen Amylglykol, der bei 177° siedet. Nie gelingt es aber den Amylglykol frei von einer bei einer höheren Temperatur siedenden und mit Wasser nicht mischbaren öligen Substanz zu erhalten, welche, wenn sie in etwas erheblicher Menge vorhanden ist, den Siedepunkt des Amylglykols beträchtlich erhöht.

Man muss den Amylglykol in sehr gut schliessenden Flaschen aufbewahren, da er sich an der Luft verändert und eine braune Farbe annimmt. In einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt, behält er seine Farblosigkeit bei.

Ich kann indess nicht sagen, ob diese Veränderung auch bei ganz reinem Amylglykol eintritt.

Um das Chlorhydrin des Amylglykols darzustellen musste die Einwirkung der Salzsäure auf den Amylglykol studirt werden.

Die Salzsäure wirkt in jeder Form auf den Amylglykol ein. Lässt man den Amylglykol mit gasförmiger Salzsäure einige Tage in Berührung, so verbindet sie sich vollständig mit dem Glykol, der sich in zwei Schichten trennt.

Leitet man gasförmige Salzsäure durch Amylglykol, den man im Wasserbade auf nahezu 100° erhitzt, so ist die Wirkung eine sehr energische, der Glykol schwärzt sich vollständig und wird dünnflüssig. Aber weder die erste noch die zweite Reaction liefern das Chlorhydrin des Amylglykols.

Um diesen Körper darzustellen, verfährt man am zweckmässigsten auf folgende Weise: Man mischt in einem

Ballon mit langem Halse, den mit etwa seinem doppelten Volum Wasser verdünnten Glykol, mit wässriger Salzsäure und erhitzt dann den Ballon durch einige Stunden im Wasserbade auf 100°.

Die Flüssigkeit bräunt sich und trennt sich in zwei Schichten. Das Chlorhydrin $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\H\end{matrix}\right\}O$ Cl befindet sich sowohl in der oberen als auch und zwar grösstentheils in der unteren wässrigen Schichte. Es ist mir nicht gelungen, diesen Körper in reinem Zustande abzuscheiden, er scheint sich durch die Destillation zu zerlegen.

Behufs der Darstellung des Amylenoxydes ist diess aber auch nicht nöthig, denn wenn man die salzsaure Flüssigkeit, welche das Chlorhydrin in Lösung enthält, mit Kalilösung versetzt, so wird anfangs die Salzsäure neutralisirt und später das Chlorhydrin, begleitet von einer heftigen Reaction und Wärmeentwickelung unter Abscheidung eines ätherischen flüchtigen Körpers zerlegt.

Nimmt man diese Zerlegung in einem Apparat vor, der das Auffangen der sich entwickelnden Dämpfe gestattet, und erhitzt man die Flüssigkeit nach beendigter Reaction bis zum Kochen, so erhält man in der Vorlage ein zwei Schichten bildendes Destillat. Die untere Schicht ist Wasser, die obere enthält das Amylenoxyd neben mehreren Chlorverbindungen, die ich nicht näher untersucht habe.

Destillirt man diese Flüssigkeit über einige Stückchen geschmolzenes Kali ab, trocknet sie dann mittelst Chlorcalcium und unterwirft sie der fractionirten Destillation, so bemerkt man, dass die Hauptmasse bei 95° übergeht. Diese Flüssigkeit ist das Amylenoxyd, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht, welche mit Substanzen von verschiedenen Bereitungen vorgenommen wurden. Die Fehler, die diesen Analysen anhängen, rühren daher, dass die angewendete Substanz nicht absolut frei von Chlorverbindungen war.

100 Theile der Substanz enthalten:

	Versuch.			Theorie.	
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	69,48	68,90	69,20	C_5	= 69,76
Wasserstoff	11,74	11,74	11,83	H_{10}	= 11,62
Sauerstoff	—	—	—	O	= 18,60
					99,98

Aus diesen Resultaten berechnet sich die Formel:

$$C_5H_{10}O,$$

welche durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt wurde. Folgendes sind die Resultate dieser Bestimmung:

Gewichtsdifferenz des Ballons	0,2447
Temperatur der Wage	11°
Temperatur, bei der der Ballon zugeschmolzen wurde	176°
Barometerstand	747 Mm.
Volumen des Ballons	244 C.C.
Volumen der zurückgebliebenen Luftblase	11 C.C.

Aus diesen Daten berechnet sich als Dampfdichte des Amylenoxydes für eine Condensation von vier Volumen die Zahl 2,952. Die theoretisch berechnete Dampfdichte des Amylenoxydes ist: 2,805.

Die Dichte des Amylenoxydes wurde für 0° gleich 0,8244 gefunden.

Das Amylenoxyd brennt leicht und mit einer leuchtenden Flamme, sein Geruch ist angenehm ätherisch, sein Geschmack sehr scharf. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es mischt sich vollkommen und in jedem Verhältniss mit dem Amylglykol sowie mit allen Säuren. Bisher ist es mir nicht gelungen, durch Erhitzen dieses Körpers mit Wasser wieder Glykol darzustellen. Mit wasserfreier Essigsäure in einer zugeschmolzenen Röhre durch mehrere Tage im Oelbade erhitzt, nimmt die Flüssigkeit eine braune Farbe an. Unterwirft man sie nachher der Destillation, so geht der grösste Theil zwischen 120° und 130° über, es bleibt allerdings ein kleiner Theil zurück, der über 140° siedet und der die Zusammensetzung vom Acetat des Amylglykols hat, aber ich konnte daraus durch Verseifung mit Kali (wohl nur weil ich mit

sehr kleinen Mengen gearbeitet habe), keinen Amylglykol darstellen.

Ich bin in diesem Augenblicke im Laboratorium des Herrn Prof. Würtz, wo auch die eben angeführten Versuche ausgeführt wurden, mit dem weiteren Studium des Amylenoxyds beschäftigt, und werde über sein Verhalten zu Säuren, zum Glykol und zu Wasser in einer späteren Mittheilung Rechenschaft geben.

Die bisherigen Versuche gestatten noch nicht, das Verhältniss festzustellen, in welchem das Amylenoxyd zu dem ihm isomeren Valeraldehyd steht, und wie weit es sich in seinen Eigenschaften dem homologen Aethylenoxyd nähert.

XXXVIII.

Einwirkung des Chlorschwefels auf Aethylen und Amylen.

Ueber diesen Gegenstand sind gleichzeitig Versuche mitgetheilt von J. Guthrie (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XII*, **109** daraus Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 266) und von A. Niemann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 288); Letzterer hat jedoch nur die Einwirkung des Aethylens auf den Chlorschwefel untersucht.

Beide Experimentatoren liessen trocknes und reines Aethylengas, welches auf Halbchlorschwefel ohne Wirkung ist, langsam durch den braunen Chlorschwefel, SCl, absorbiren und verhüteten anfängliche Erhitzung, bei der weiteren Verarbeitung des so erhaltenen Products schlug jeder einen anderen Weg ein. Die strohgelb gewordene Flüssigkeit erwärmte Guthrie auf 100° und liess durch dieselbe einen schnellen Strom Aethylengas streichen, um die Einwirkung zu vervollständigen und etwa entstandenes Aethylenbichlorid zu entfernen. Dann wurde sie in Wasser von 80° C. getropft, mit solchem mehrmals geschüttelt und einige Tage mit verdünnter Natronlauge stehen gelassen.

Niemann suchte sein Product vom überschüssigen Chlorschwefel zu befreien, indem er es sogleich in abgekühlte verdünnte Natronlauge eintrug. Dabei schied sich der Schwefel als eine zähfliessende Masse aus und auf der Natronlauge schwammen nur wenige Oeltröpfchen, während sich ein starker Meerrettiggeruch bemerkbar machte. Guthrie erhielt dagegen eine ölige, schwere, durch suspendirten Schwefel trübe Flüssigkeit, welche mit dem 100 fachen Volum Aether geschüttelt mit Zurücklassung des Schwefels sich löste, und nach Filtriren im Wasserbad erwärmt, nochmals in wenig Aether gelöst und filtrirt abermals zur Trockne gebracht und im Vacuo getrocknet wurde. Die so gewonnene Flüssigkeit von der Farbe des Halbchlorschwefel, stechend nach Senföl riechend und ähnlich wie Meerrettig schmeckend, zieht Blasen auf der Haut, reizt stark die Augen, löst sich in 50 Vol. siedendem Aether, nur wenig in Alkohol und gar nicht in Wasser. Spec. Gew. = 1,408 bei 13° C. Sie zersetzt sich beim Erhitzen und besteht aus:

		Berechnet.	Gefunden.
	C	18,32	20,17
$C_4H_4S_2Cl_2$ =	H	3,05	2,76
Aethylendichlorsulfid	S	24,43	25,74
	Cl	54,20	51,12

Niemann destillirte die über dem zähflüssigen Schwefel stehende Natronlauge für sich und nachher den zähflüssigen Schwefel mit Wasser und erhielt aus beiden eine geringe Ausbeute eines ölartigen an der Luft gelblich werdenden Körpers, dessen Geruch und Verhalten gegen Lösungsmittel wie gegen die Haut mit denen Guthrie's übereinstimmen, dessen Analyse aber in 100 Th. ergab:

C	26,19
H	4,13
Cl	35,84
S	33,21

Zahlen, welche am besten mit der Formel $C_4H_4ClS_2$ zu vereinigen sind. Versuche, denselben durch Destillation zu reinigen, missglückten, da schon unter 190° völlige *Zersetzung* eintrat. Die alkoholische Lösung der Verbin-*dung fällte* Goldchlorid schmutzig gelb, Sublimat und sal-

petersaures Quecksilberoxydul weiss, Silbernitrat gar nicht. Starke Säuren, mit Ausnahme der rauchenden Salpetersäure, waren ohne Wirkung.

Trotz vieler Aehnlichkeiten lassen sich diese Verbindungen Guthrie's und Niemann's vorläufig nicht als identisch ansehen.

Die Einreihung des Aethylendichlorsulfids in das System, also die rationelle Constitution desselben hat Guthrie auf zwei andere Verbindungen begründet, welche er aus dem Amylen erhielt und bei denen ihre Entstehung durch die synthetischen Zahlen der zu den Versuchen genommenen Substanzen zugleich einer Controlle fähig ist.

Amylendisulfochlorid entsteht, wenn abgekühlter Halbchlorschwefel, S_2Cl, so lange mit Amylen vorsichtig vermischt wird, als noch Wärmeentwickelung bemerkbar ist. Erhitzt man die Mischung nachher einige Zeit bei 100°, so geht das überschüssige Amylen fort und es bleibt das Doppelte vom Gewicht des angewandten Chlorschwefels zurück. Dieses ist eine Verbindung beider Componenten zu gleichen Atomgewichten, die Rechnung würde verlangen, dass 1 Th. Chlorschwefel 1,03 Th. Amylen aufgenommen hätte.

Diese Verbindung von etwas dunkler Färbung löst sich nicht in Wasser und wird damit nicht trübe, mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether und ist in warmem Alkohol löslich; durch Thierkohle kann sie entfärbt werden und wird hellgelb. Ihr Geschmack ist anfangs fade, dann beissend und bitter, ihr Geruch schwach und nach einiger Zeit übel. Spec. Gew. 1,149 bei 12° C. Beim Erhitzen zersetzt sie sich. Die schon aus der Synthese folgende Zusammensetzung $C_{10}H_{10}S_2Cl$ wurde durch die Analyse bestätigt.

		Berechnet.
C	43,80	43,64
H	7,47	7,27
S	23,93	23,27
Cl	24,73	25,82

Amylendichlorsulfid. Die Einwirkung des braunen Chlorschwefels (dargestellt durch Behandlung des Halbchlor-

schwefels mit Chlor bei 10° und Aufsammeln des bei der Rectification zwischen 70—90° übergehenden Antheils) auf Amylen ist sehr heftig und selbst bei gehöriger Abkühlung nicht ganz ohne Gasentwickelung. Diese rührt nämlish von dem unvermeidlich dem Schwefelchlorid beigemengten freien Chlor her, welches Amylen partiell zersetzt.

Nach vollendeter Einwirkung, Zusatz von verdünnter Natronlauge und mehrstündiges Erhitzen im Wasserbade fand es sich, dass 19,6 Grm. Chlorschwefel 11,4 Grm. Amylen aufgenommen hatten. Durch Auflösen in Aether, Behandlung mit Thierkohle u. s. w. erhielt man eine dunkelgelbe, durchdringend riechende Flüssigkeit von 1,138 spec. Gew. bei 14° C., mischbar mit Aether, löslich in heissem Alkohol, nicht ohne Zersetzung flüchtig und von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}S_2Cl_2$.

		Berechnet.
C	35,39	34,88
H	5,33	5,81
S	16,86	18,61
Cl	39,64	40,70

Erhitzt man diese Verbindung mit weingeistiger Kalilösung, so wird alles Chlor als Chlorkalium eliminirt und es entstehen flüchtige Producte, die mit denen auf analoge Art aus dem Amylendisulfochlorid identisch zu sein scheinen.

Aus diesem Verhalten des braunen Chlorschwefels gegen Amylen und gegen Aethylen ergiebt sich, dass derselbe keinenfalls aus S_2Cl und aufgelöstem Cl besteht, sonst müsste nur C_4H_4Cl entstehen und S_2Cl zurückbleiben, da letzteres von Aethylen nicht verändert wird. Es ergiebt aber auch keinen günstigen Beleg für Carius' Ansicht, dass derselbe aus $S_2Cl + SCl_2$ bestehe, sonst müsste immerhin S_2Cl unverändert sich nachweisen lassen. Vielmehr scheint, da eine fast vollständige Verbindung beider eintritt, der Chlorschwefel eine wirkliche chemische Verbindung S_2Cl_2 zu sein.

Ueber die rationelle Zusammensetzung der drei Verbindungen $C_{10}H_{10}S_2Cl$, $C_{10}H_{10}S_2Cl_2$ und $C_4H_4S_2Cl_2$ entscheidet sich der Verf. dahin, dass sie analog dem Aethylenchlorid sei und zwar so, dass in der einen die zwei Atome Chlor

halb durch SCl halb durch S, in den beiden anderen ganz durch SCl ersetzt seien:

$C_{10}H_{10}\begin{cases}S\\SCl\end{cases}$	$C_{10}H_{10}\begin{cases}SCl\\SCl\end{cases}$	$C_4H_4\begin{cases}SCl\\SCl\end{cases}$
Amylendisulfo-chlorid.	Amylendichloro-sulfid.	Aethylendichloro-sulfid.

Inzwischen verhält sich doch gegen gewisse Reagentien das Amylendisulfochlorid eben so, als wäre es das Chlorid eines schwefelhaltigen Radicals $C_{10}H_{10}S_2$. Es entsteht nämlich, wie sogleich näher zu erörtern ist.

Disulfamylenoxyd. Werden die weingeistigen Lösungen von Ammoniak und Amylendisulfochlorid erwärmt, so scheidet sich Salmiak aus und man erhält beim Verdampfen des Filtrats eine schwere Flüssigkeit, die durch Aether gelöst, mit Thierkohle behandelt und über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet aus $C_{10}H_{11}S_2O_2 = (C_{10}H_{10}S_2)O + \dot{H}$ besteht. Dieselbe ist nicht unzersetzt flüchtig, von 1,049 spec. Gew. bei 8° C., zähflüssig, orangegelb, unlöslich in Wasser, mischbar mit Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

Weingeistige Aetzkalilösung wirkt auf gleiche Weise wie die Ammoniaklösung. Die Umsetzung geschieht so:

$$C_{10}H_{10}S_2Cl + \frac{\dot{N}H_4 + \dot{H}}{\dot{K}\dot{H}} = \frac{NH_4Cl}{KCl} + C_{10}H_{10}S_2O + \dot{H}.$$

Disulfamylen-oxydhydrat.

Das wasserfreie Disulfamylenoxyd erhält man direct, sogar bei Anwesenheit von Wasser, wenn ein wasserleeres Oxyd, z. B. Bleioxyd, mit der weingeistigen Lösung des Amylendisulfochlorids erwärmt wird. Die so erhaltene Lösung liefert im Vacuo eine gelbliche zähe Flüssigkeit von 1,054 spec. Gew. bei 13°, von ekelerregendem Geruch und Geschmack, nicht ohne Zersetzung flüchtig und zusammengesetzt aus $C_{10}H_{10}S_2O$, in 100 Th:

		Berechnet.
C	59,92	54,54
H	9,03	9,09
S	29,24	29,09
O	—	7,28

Die vorher gemeldete Einwirkung des Kalis auf das Amylendisulfochlorid geht jedoch nur dann so von statten, wenn die Erwärmung 100° C. nicht überschreitet. Wird das Product dieser Reaction bei Anwesenheit überschüssigen Kalis destillirt, und zuletzt bis zur Rothgluth der Retorte erhitzt, dann entstehen andere Substanzen. Das ölige Destillat, mit Wasser vermischt, liefert eine oben aufschwimmende Schicht, die nach Entwässerung mittelst Chlorcalciums mindestens drei Verbindungen enthält.

Aus dem flüchtigsten Theil liess sich eine ansehnliche Menge Amylen (von 39° Siedepunkt) gewinnen.

Das Destillat zwischen 110 und 115° gab bei viermaliger Rectification eine Verbindung von constant 112° Siedepunkt und der Zusammensetzung $C_{10}H_9S_2$. Sie ist völlig farblos und klar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und mit Aether in allen Verhältnissen mischbar, nicht unangenehm riechend. Spec. Gew. = 0,880 bei 13° C. Der Verf. nennt sie *Fusyldisulfid*, indem er $C_{10}H_9$ als Radical Fusyl zum Unterschied von $C_{10}H_9O_2$ Valyl oder Valeryl bezeichnet.

Die Gründe für die Annahme der Verbindung $C_{10}H_9S_2$ beruhen nicht blos auf der Elementaranalyse, denn Amylbisulfid, Amylenbisulfid und Amylmercaptan würden ähnliche Zahlen gegeben haben. Aber das Amyblbisulfid siedet bei 250°, das Amylenbisulfid löst sich nicht in Alkohol und Aether und ist nicht flüchtig, endlich das Amylmercaptan charakterisirt sich durch sein Verhalten gegen Quecksilberoxyd und Bleiacetat, gegen welche das Fusyldisulfid ganz indifferent ist.

Nachträglich bemerkt der Verf., dass es ihm doch noch gelungen sei, auch das Aethylen mit dem Halbchlorschwefel zu vereinigen zu $C_4H_4S_2Cl$.

XXXIX.
Notizen.

1) *Silberoxydulsalze.*

Eine Reihe neuer Silberoxydulsalze sind auf Wöhler's Veranlassung dargestellt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 119).

Molybdänsaures Silberoxydul, $\dot{A}g\dddot{M}o_2$, erhielt Rautenberg als schweres schwarzes glänzendes Pulver regulärer Octaëder durch Behandlung einer ammoniakalischen Lösung von molybdänsaurem Silberoxyd mit Wasserstoffgas bei 90°; bei höherer Temperatur bildet sich auch Metall. Man erhält es auch, wenn das trockne Silberoxydsalz bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoffgas behandelt wird, aber nur amorph und spärlich.

Das Salz löst sich in Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxyd, durch Kali wird es in Silberoxydul und gelöstes molybdänsaures Salz zerlegt; durch verdünntes Ammoniak nicht zersetzt.

Wolframsaures Silberoxydul, $\dot{A}g\dddot{W}_2$, ebenfalls von Rautenberg auf gleiche Weise gewonnen, ist schwarz krystallinisch schimmernd. Durch Kalilauge wird es unter Abscheidung des Silberoxyduls, durch Salpetersäure unter Abscheidung von Wolframsäure zersetzt.

Chromsaures Silberoxydul scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur aus der ammoniakalischen Lösung des chromsauren Silberoxydes bei Einleiten von Wasserstoff aus; aber stets mischt sich metallisches Silber bei. In verdünnter Salpetersäure löst sich das Salz mit grüner Farbe, indem das Silberoxydul die Chromsäure reducirt.

Auch arsensaures Silberoxyd wird in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoff braun gefärbt, aber erst nach langer Zeit entsteht ein spärlicher schwarzer Niederschlag. Das schwarze Pulver, welches bei Behandlung von arsensaurem und phosphorsaurem Silberoxyd mit Eisenvitriollösung entsteht, besteht nach Traun aus Silberoxydul

und Silber, aus oxalsaurem Silberoxyd reducirt sich aber sogleich Metall.

Geuther fand, dass Kupferoxydulhydrat durch Silbernitratlösung schwarz wird, indem Silberoxydul ausscheidet, und dass aus verdünnter Silberlösung durch wenig Kupferoxydul glänzende Silberblättchen ausgeschieden werden, indem das Kupferoxydul sich löst. Chlorsilber kann leicht durch alkalische Natronsulfitlösung bei Anwesenheit von Salmiak im Kochen reducirt werden.

---

2) *Ueber die Einwirkung der organischen Chlorüre auf Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und auf Schwefelkalium.*

Kekulé hat 1854 durch Reaction des P_2S_3 oder des P_2S_5 auf Essigsäuremonohydrat die Thiacetinsäure oder das Acetylsulfhydrat und durch Einwirkung des P_2S_5 auf wasserfreie Essigsäure die wasserfreie Thiacetinsäure oder das Acetylsulfür erhalten (s. dies. Journ. LXII, 461).

E. Jacquemin und Vosselmann (*Compt. rend. t. XLIX, p.* 371) sind zu denselben Resultaten gelangt durch eine andere allgemein anwendbare Methode, nach welcher man von allen Säuremonohydraten die entsprechenden Sulfüre darstellen kann, indem man das Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium oder das Einfach-Schwefelkalium mit organischen Radicalen behandelt:

$$C_{2n}H_{2n-1}O_2, Cl + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S_2 = KCl + \left.\begin{matrix}C_{2n}H_{2n-1}O_2\\H\end{matrix}\right\}S_2$$

$$\text{oder } 2C_{2n}H_{2n-1}O_2, Cl + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S_2 = 2KCl + \left.\begin{matrix}C_{2n}H_{2n-1}O_2\\C_{2n}H_{2n-1}O_2\end{matrix}\right\}S_2.$$

Acetylsulfhydrat. Wenn man aus einer ausgezogenen Glasröhre tropfenweise 1 Aeq. Chloracetyl auf die äquivalente Menge Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium fliessen lässt, welches sich in einer mit Vorlage versehenen Retorte befindet, so erhöht sich die Temperatur und es destillirt ein Theil des Chloracetyls über, giesst man dieses mehrmals zurück und destillirt, so erhält man endlich eine gelbe Flüssigkeit, welche nur Spuren von Chloracetyl enthält. Sie destillirt fast ganz zwischen 90 und 100°

über und giebt bei fractionirter Destillation ein Product von 93° Siedepunkt. Dasselbe hat alle Eigenschaften des Acetylsulfhydrats; es ist farblos, riecht gleichzeitig nach Schwefelwasserstoff und Essigsäure, ist löslich in Wasser und fällt essigsaures Bleioxyd weiss.

Das Bleisalz entsteht durch Fällung von essigsaurem Blei mit dem rohen Product von obigem Versuch.

Sulfacetyl, *Acetylsulfür* bildet sich beim Erhitzen von gleichen Aequivalenten Schwefelkalium und Chloracetyl:

$$2C_4H_3O_2, Cl + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S_2 = 2KCl + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}S_2.$$

Eine farblose Flüssigkeit, Geruch nach Knoblauch und Essigsäure, 120—121° Siedepunkt, anfangs unlöslich in Wasser, dann allmählich in demselben verschwindend, indem Essigsäure und Acetylsulfhydrat daraus gebildet wird.

---

3) *Ueber das Rautenöl.*

Um die gegen die früher angenommene Formel dieses Oels $C_{20}H_{20}O_2$ von Williams neuerlich behauptete Zusammensetzung $C_{22}H_{22}O_2$ (s. dies. Journ. LXXVI, 380) zu controliren, hat Dr. Hallwachs neue Analysen angestellt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 107).

Es wurde käufliches Rautenöl der fractionirten Destillation unterworfen und das zwischen 160 und 170° übergehende Terpentinöl (womit dasselbe verfälscht war) beseitigt. Die Destillation zwischen 205 und 220° und zwischen 220 und 240° behandelte man, jedes für sich, mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak, wusch die krystallinische Masse mit Weingeist, zersetzte sie mit Kalilauge und unterwarf das abgeschiedene Oel nach dem Trocknen über Chlorcalcium einer Rectification und das dabei gewonnene Destillat wiederum derselben Operation.

Das so erhaltene Oel war farblos, von angenehmem Geruch, 213—216° Siedepunkt und bestand aus $C_{22}H_{22}O_2$, wie *Williams angiebt.*

	Siedepunkt 205—220°.	Siedepunkt 220—240°.	Berechnet.
C	77,63	77,63	77,64
H	13,09	12,87	12,94
O	—	—	9,42

Ein vorgefundenes Präparat, bezeichnet als Caprinaldehyd, hatte dieselbe Zusammensetzung.

Das Rautenöl ist also nicht Caprinaldehyd und es scheint dem Verf. trotz der Verbindungsfähigkeit mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak zweifelhaft, ob es überhaupt ein Aldehyd sei.

---

4) *Kobalt-Nickel-Ammoniak-Oxalat.*

Gelegentlich der Darstellung reinen Nickels nach Laugier's Verfahren erhielt F. Rautenberg aus der rothen ammoniakalischen Lösung des kobalthaltigen Nickeloxalats, aus welchem das meiste Nickelsalz schon auskrystallisirt war, Gruppen schöner kleiner Prismen des ein- und einaxigen Systems, welche aus Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Oxalsäure und Ammoniak bestanden. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 360.) Dieselben hatten eine kirschrothe Farbe, verloren schon über Chlorcalcium Wasser und lösten sich leicht in Ammoniak, ohne beim Verdunsten wieder sich zu bilden. Sie konnten überhaupt geflissentlich später nie wieder gewonnen werden. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel:

$$2.(\dot{C}o\dddot{\mathrm{C}} + \dot{N}i\dddot{\mathrm{C}} + 2.NH_3) + 9\dot{H}.$$

			Berechnet.
$\dot{C}o$	16,01	16,10	16,77
$\dot{N}i$	16,30	17,00	16,78
$\dddot{\mathrm{C}}$	33,47		32,63
$\dot{H}$	17,63	17,57	18,35
NH_3	16,59	(aus d. Differenz)	15,41

Sie verloren bei 100° ihr ganzes Krystallwasser und zerfielen zu einem ziegelrothen Pulver, gaben zuerst bei

180° Ammoniak ab, hinterliessen beim Glühen unter Luftabschluss reine Metalle und lösten sich nicht in Wasser.

Kobalt, Nickel, Oxaläure und Wasser wurden direct bestimmt; die Oxalsäure mittelst Braunstein und Schwefelsäure. Die Trennung der beiden Metalle geschah nach Liebig's Methode.

---

5) *Umwandlung der Milchsäure in Propionsäure.*

Diese schon von Ulrich ausgeführte Umwandlung (s. dies. Journ. LXXVII, 318) ist von E. Lautemann auf einfachere Art bewerkstelligt und zwar gelingt sie durch Substanzen, welche sonst nicht so energisch desoxydirend wirken (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 217).

Wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Milchsäure mit Jodwasserstoff gesättigt und dann bei 140° C., längere Zeit erhitzt, so bildet sich unter Ausscheidung von Jod Propionsäure. Einfacher und vollständiger gelingt diese Umwandlung, wenn 3,5 Th. Milchsäure, nur wenig verdünnt, mit 4 Th. Jodphosphor, PJ_2, destillirt werden. Das beigemengte Jod entfernt man am besten aus dem Destillat durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff.

Die Identität der so gewonnenen Propionsäure wurde durch die vollständige Analyse des Silbersalzes festgestellt.

Die Reaction geht so vor sich:

$$\dot{H}, C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right., C_2O_2, O + 2HJ = \dot{H}\, C_4H_5, C_2O_2, O + 2\dot{H} + 2J.$$

---

6) *Trennung der Zirkonerde und Titansäure vom Eisenoxyd.*

Die von Chancel empfohlene Methode zur Trennung der Thonerde vom Eisenoxyd mittelst unterschwefligsauren Natrons (s. dies. Journ. LXXIV, 471) lässt sich auch auf Trennung der Zirkonerde und Titansäure nach Stromeyer anwenden (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 127).

Die Belege dafür sind in folgenden Versuchen gegeben.

25 C.C. schwefelsaure Titansäurelösung, mit Ammoniak gefällt, gaben 0,319 Titansäure.

25 C.C. schwefelsaure Titansäurelösung, mit 0,31 Eisenoxyd versetzt, mit $\dot{N}a\ddot{S}$ gefällt, gaben 0,31 Titansäure und 0,315 Eisenoxyd.

25 C.C. salzsaure Zirkonerdelösung gaben mit Ammoniak 0,265 Zirkonerde.

25 C.C. salzsaure Zirkonerdelösung, mit 0,203 Eisenoxyd versetzt, gaben mit unterschwefligsaurem Natron 0,264 Zirkonerde und 0,2 Eisenoxyd.

Titansäure wie Zirkonerde waren völlig eisenfrei.

---

7) *Kurzes Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure.*

Trotz der übereinstimmenden Angaben der Chemiker, dass das aus einer essigsauren Lösung gefällte phosphorsaure Eisenoxyd wechselnde Mengen Phosphorsäure und Eisenoxyd enthalte, hat doch E. Davy darauf eine Titrirmethode gegründet, indem er behauptet, dass der Niederschlag constant aus $\dddot{F}e\ddot{\ddot{P}}$ zusammengesetzt sei, wenn man nur so verfahre, wie er vorschreibt (Philos. Mag. XIX. No. 126. p. 181).

Seine titrirte Eisenlösung bereitet er aus feinstem Clavierdraht durch Lösen in Salzsäure und Salpetersäure, schwaches Uebersättigen mit Ammoniak und Wiederauflösen des entstandenen Niederschlags in Essigsäure. Diese Lösung hält sich nach der Aussage des Verf. sehr lange Zeit und ist zum Ausfällen der Phosphorsäure sehr geeignet. Die Flüssigkeit, welche die Phosphorsäure — es sei vorausgesetzt in salzsaurer Lösung — enthält, wird mit Ammoniak gefällt (wenn Kalk etc. da sind) und der Niederschlag in Essigsäure wieder gelöst. Dann setzt man zu dieser Lösung die vorher erwähnte Eisenlösung bis zur Ausfällung des Phosphats. Das Merkmal für die vollendete Operation ist eine Probe auf Gallussäure, mit deren Lösung man ein Papier tränkt und wieder trocknet; über dieses wird ein Stück Filtrirpapier gelegt und auf

dieses ein Tropfen der zu prüfenden Lösung gegeben, welcher hindurchfiltrirt, das Eisenphosphat oben lässt und dann in das Galluspapier eindringt. Hier macht er einen purpurblauen Flecken, wenn überschüssiges Eisensalz vorhanden ist.

---

8) *Zwei Varietäten von Cotunnit*

von gelber Farbe und ohne Glanz, welche sich durch Sublimation am Vesuv bei der Eruption von 1858 gebildet hatten, sind von R. Cappa (*Compt. rend. t. L, p.* 955) analysirt worden.

Das eine Mineral (Varietät A) enthielt Chlor (viel), Schwefelsäure und Kieselsäure (Spuren), Blei (viel), Kupfer und Natrium (wenig).

Varietät B enthielt Chlor, Blei, Kupfer.

Das Product A muss seinen Eigenschaften nach als ein Bleioxychlorür betrachtet werden, gemengt mit kleinen Mengen Chlorkupfer, Chlornatrium und Spuren von Sulfaten und Silicaten.

Es scheint von den beiden in der Natur vorkommenden Varietäten PbO, PbCl und 2PbO, PbCl mit ersterer übereinzustimmen, was um so wahrscheinlicher ist, als man künstlich ein wasserhaltiges beim Glühen gelb werdendes Bleioxychlorür erhält, durch Digestion von Bleioxyd mit Chlornatrium und Wasser, und das Blei unter den dortigen Vorkommnissen mit Kochsalz und Wasserdampf leicht zusammenkommen kann.

Das Product B ist ein Bleioxychlorür mit einer kleinen Menge Kupferchlorid.

---

9) *Ueber Zirkonstickstoff.*

Dieselbe Verwandtschaft zum Stickstoff, welche das Bor und Titan auszeichnet, findet sich nach Mallet auch am Zirkonium (Sillim. Amer. Journ. XXVIII, 346). Es wurde in einem Kalktiegel amorphes Zirkonmetall (aus *dem Fluorid reducirt)* mit Aluminium geschmolzen, und

da der Tiegel einen Riss bekommen, so fand sich im Innern nach vollendeter Schmelzung eine dunkelgraue poröse Masse mit eingesprengten Aluminkügelchen. Bei der Behandlung mit Salzsäure blieben golden glänzende mikroskopische Würfel zurück, eingebettet in eine glasige farblose Masse. Die Würfel wurden von Königswasser und Alkalilösung nicht angegriffen, aber durch schmelzende Alkalien entwickelten sie Ammoniak und waren also Zirkonstickstoff.

Es zeigte sich auch, dass diese Verbindung entsteht, wenn Zirkon zur starken Gluth in einem Strom Ammoniak erhitzt wird, dabei resultirt ein grauer, brauner oder schwarzer Körper, der mit schmelzendem Alkali Ammoniak entwickelt und an der Luft erhitzt schnell abbrennt.

---

10) *Reactionsgrenzen des Strychnins.*

Die Versuche über die Grenze, bis zu welcher die verschiedenen Reagentien auf Strychnin noch ansprechen, hat T. G. Wormley mit reinem Strychnin, in der eben hinreichenden Menge Essigsäure gelöst, angestellt (Sillim. Amer. Journ. XXVIII. No. 83. p. 216).

Ammoniak zeigt $\frac{1}{2500}$ Strychnin deutlich an, $\frac{1}{5000}$ nur unter dem Mikroskop. Eben so verhalten sich Kali und kohlensaures Kali, während kohlensaures Ammoniak $\frac{1}{1000}$ Strychnin kaum noch angiebt.

Jodkalium bewirkt in Lösungen mit $\frac{1}{100}$ Strychnin in wenigen Secunden, mit $\frac{1}{500}$ in 2 Minuten, mit $\frac{1}{2000}$ in etwa 7 Minuten und mit $\frac{1}{5000}$ nach längerer Zeit einen Niederschlag.

Schwefelcyankalium zeigt $\frac{1}{100}$ sogleich, $\frac{1}{1000}$ nach mehreren Minuten, $\frac{1}{2000}$ nicht mehr an.

Gerbsäure fällt $\frac{1}{20000}$ noch sehr gut, giebt $\frac{1}{40000}$ nicht mehr an. Der Niederschlag löst sich leicht in Essigsäure, auch in Kali in sehr verdünnten Flüssigkeiten.

Platinchlorid giebt $\frac{1}{1000}$ sogleich durch den gelben Niederschlag, $\frac{1}{5000}$ noch nach einigen Minuten, $\frac{1}{10000}$ noch an geriebenen Stellen des Glases zu erkennen.

Goldchlorid giebt bei $\frac{1}{10000}$ noch sogleich, bei $\frac{1}{40000}$ nicht mehr an. Der Niederschlag aus $\frac{1}{5000}$ löst sich im Kochen und setzt sich beim Erkalten wieder ab. Er löst sich auch leicht in Kali und färbt die Lösung im Kochen purpurfarbig.

Neutrales chromsaures Kali reagirt auf Strychnin sogleich, auf $\frac{1}{1000}$ nach längerer Zeit schwach, auf $\frac{1}{2000}$ kaum noch mikroskopisch. Saures Chromat reagirt nach einiger Zeit noch auf $\frac{1}{15000}$.

Pikrinsäure in weingeistiger Lösung zeigt $\frac{1}{100}$ sofort an, und selbst noch $\frac{1}{20000}$ nach mehreren Minuten an unebenen Glasstellen.

Jod in Jodkalium gelöst ist das feinste Reagens auf Strychnin; denn bei $\frac{1}{50000}$ giebt es sogleich einen Niederschlag gelber Flöckchen, und bei $\frac{1}{100000}$ entsteht auch noch sogleich eine Trübung.

Brom, in Bromwasserstoff, giebt mit $\frac{1}{10000}$ Strychnin einen grünlichgelben Niederschlag, mit $\frac{1}{50000}$ einen schmutziggelben, der sich bald auflöst, bei $\frac{1}{80000}$ ungenügende Reaction.

Mit der Farbenprobe welche auf der Anwendung von Kalibichromat und Schwefelsäure beruht, sind die Anzeichen folgende:

Bei $\frac{1}{5000}$ in Lösung versagte die Reaction manchmal ganz, manchmal trat schnell wieder verschwindende Färbung ein, bei $\frac{1}{1000}$ in der Regel gutes Resultat.

Bei $\frac{1}{1000}$ Grain trocknen Strychnins stets deutliche Reaction, bei $\frac{1}{5000}$ Grain meist gut, manchmal nur schwach, bei $\frac{1}{10000}$ Grain kaum bemerkbar. Ist dem Strychnin beigemischt 1 gleicher Theil Morphin, so ist die Farbenprobe noch gut bemerkbar, bei $1\frac{1}{2}$ Th. Morphinbeimischung auch noch, wenn nur sehr geringe Mengen beider angewendet werden, bei Anwendung von $\frac{1}{30}$ Grain ist z. B. die Reaction kaum zu sehen. Dasselbe gilt für 2—3fache Morphinbeimischung, in letzterer ist die Reaction auf Strychnin nicht mehr zu erkennen.

---

11) *Ueber Parabenzol.*

Einen weiteren Beweis für die Verschiedenheit des Parabenzols vom Benzol (s. diess Journ. LXXII, 124) fand Church (Philos. Mag. XVIII. No. 123. p. 522) in dem Verhalten des parabenzolschwefelsauren Ammoniaks, verglichen mit dem des benzolschwefelsauren Salzes. Wenn nämlich letzteres der trocknen Destillation unterworfen wird, so erhält man unter anderen Producten 30 p.C. reines Benzol wieder. Wird dagegen das parabenzolschwefelsaure Salz destillirt, so erhält man Parabenzol wieder, welches bei —20° nicht krystallisirt und bei 97,5° siedet.

Eine analoge isomere Verbindung scheint auch für das Toluol zu existiren. Denn wenn das Steinkohlenöl destillirt und der Antheil zwischen 115 und 125° aufgesammelt wird, so giebt dieser bei der Rectification ein Oel von 119,5° Siedepunkt, welches mit Salpetersäure anscheinend Nitrotoluol, mit rauchender Schwefelsäure Toluolschwefelsäure giebt. Da nun das Toluol bei 103,7° siedet, so ist die Differenz zwischen seinem Siedepunkt und dem des Paratoluols fast dieselbe wie zwischen dem Benzol und Parabenzol.

---

12) *Elektrolytische Zersetzungen.*

Durch einen Strom von 4 Bunsen'schen Elementen wird nach Kolbe (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 244) die wässrige Lösung des bernsteinsauren Natrons so zerlegt, dass an der Platinelektrode des positiven Pols ein Gemenge von Kohlensäure und Methyloxyd frei wird.

Milchsaures Kali, auf gleiche Art elektrolysirt, liefert Kohlensäure und Aldehyd.

XL.
Untersuchung der Heilquellen von Ronneby.

Von
Dr. N. P. Hamberg zu Stockholm.

Bemerkung des Uebersetzers. Die nachfolgende hier auszugsweise mitgetheilte Analyse lag mir in der schwedischen Urschrift vor. Sie betrifft sehr merkwürdige und viel besuchte Heilquellen eines 2½ Meilen von Karlskrona, im Blekingelän gelegenen Dorfes. Die alte Quelle wurde schon von Berzelius untersucht. Die Analyse von Berzelius hatte vorzüglich schwefelsaures Eisenoxydul, Natronalaun, Ammoniakalaun und Gyps und auch etwas schwefelsaures Zinkoxyd nachgewiesen. Vergl. Lersch Einleitung in die Mineralquellenlehre. II. 1860. p. 1531.

Geognostisches.

Der Boden worauf die Quellen von Ronneby liegen, besteht vorzüglich aus Alluvium und verwittertem Urgebirge. Der Grund des Quellbassins wird von grobkörnigem Sand gebildet. Von oben zu trifft man beim Durchgraben auf folgende Schichten: 1) Humuserde. 2) Rothe Erde, die kleine und grosse Stücken von Eisenstein, Eisenoxyd, Granitsand und zersetzte Pflanzenstoffe enthält. 3) Granitsand mit Sumpfeisensteinpulver. 4) Lager von Kieselinfusorien. 5) Von Eisenoxyd gefärbte Infusorienerde. 6) Ein (nicht medicinisch benutzter) Schlamm (Eisenoxyd, Infusorien etc.), ganz verschieden vom Badeschlamm. 7) Mumificirte und unvollständig vermoderte Vegetabilienreste (Sphagnum, Conferven, nach unten zu auch Phanerogamen). Diese Schicht ist mit dem vitriol- und alaunhaltigen Mineralwasser getränkt. 8) Der fast schwarze, auch vom Mineralwasser durchdrungene Badeschlamm. Dieser sehr feine und sanft sich anfühlende Schlamm ist *frei von gröberen Theilen* und besteht besonders aus In-

fusorienskeleten, Vermoderungsproducten von Pflanzen, feinem Thonerdeschlamm, Quarz, Feldspath, Glimmer und Eisenoxydoxydul. 9) Blauer mit Mineralwasser getränkter Thon. 10) Feiner grauweisser Sand. 11) Grober rother und grauer Sand. Das Alaun- und Vitriolwasser beginnt in der 7. Schicht, wird stärker in der 8., vermindert sich von der 9. Schicht an nach unten zu immer mehr. Der in der Schichte 2 gefundene Eisenstein enthielt keinen Eisenvitriol. Die angegebenen Umstände beweisen, dass das Mineralwasser nicht den obersten Schichten seine Bestandtheile entnimmt, wie Berzelius auch schon bemerkte.

Die Heilquellen liegen in gegrabenen Brunnen, deren Sohle aus dem erwähnten grobkörnigen Sande besteht. Der Zufluss des Wassers ist so reichlich, dass die Brunnen sich nach dem Auspumpen schnell wieder auf 5 bis 6 Fuss anfüllen. Die beiden Quellen liegen mehrere Hundert Ellen von einander entfernt. Die eine Quelle, bis dahin als Trinkquelle benutzt, ist die alte Quelle, die zweite heisst Ekholtz-Quelle.

I. Ekholtz-Quelle.

Physikalische Untersuchung. Im Mai 1858 fand ich den Brunnen 10 schwed. Fuss 8 Zoll tief; die Wasserhöhe war 7′ 5″. Am 17. Mai, bei einer Luftwärme von 17,5° C, hatte das Wasser 6,1° C. Das Wasser ist geruchlos, vollkommen klar, etwas gelblich mit einem Stich ins Grünliche. An den Wänden des mit gehöriger Sorgfalt gefüllten Glases legen sich keine Gasblasen an. Das Wasser hat einen süsslichzusammenziehenden Geschmack. Specifisches Gewicht als Mittel zweier Wägungen (1,005572 und 1,005542) 1,005557 bei 19° C.

Chemische Untersuchung. Das zur chemischen Untersuchung genommene Wasser wurde von mir selbst am 22. Mai 1858 in grössere und kleinere Glasgefässe gefüllt. In ähnlicher Weise, wie das Wasser für die Trinkgäste gewonnen wird, wurde auch dieses Wasser für die chemische Untersuchung entnommen, nämlich nach vorherge-

ıngenem Auspumpen der Brunnen. Ich dampfte grosse ıantitäten Wassers ab und nahm den Rückstand mit.

Das Mineralwasser röthete blaue Lakmusflüssigkeit.

Bei der *qualitativen* Prüfung fanden sich vor:

Schwefelsäure.	Eisenoxydul (mit Spuren von Oxyd).
Chlor.	Thonerde.
Jod.	Manganoxydul.
Brom.	Nickeloxydul.
Kieselsäure.	Kobaltoxydul.
Salpetersäure (Spuren).	Kalk.
Ameisensäure (Spuren).	Magnesia.
Propionsäure (zweifelhafte Spuren).	Ammon.
Organische Substanz. (Bestehend aus Harzstoff, Quellsäure, Quellsatzsäure und vielleicht noch anderen humusartigen Stoffen.)	Kali.
	Natron.

Der Nachweis aller dieser Substanzen geschah nach n in der letzten (10.) Auflage von Fresenius' qualiiver chemischer Analyse gegebenen Regeln. Um Jod d Brom nachzuweisen, waren mehrere Liter Wasser thig, die mit kohlensaurem Natron in Ueberschuss eindampft wurden. Um Nickel und Kobalt zu entdecken lte ich 5 Liter Wasser mit Hydrothionammonium, erırmte den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure, wobei ı Theil ungelöst blieb, welcher bei den Löthrohrversuchen f Nickel und Kobalt reagirte. Das Ungelöste wurde t kochendem Königswasser aufgelöst, die überschüssige ure durch Abdampfen entfernt, essigsaures Natron zusetzt und durch salpetrigsaures Kali salpetrigsaures ›baltoxydkali ausgefällt und dann aus dem Filtrate mit ustischem Natron Nickeloxydhydrat niedergeschlagen. *hrere mit aller Sorgfalt angestellte Versuche Zink aufzufinden eben ohne Erfolg.*

Quantitative Analyse.

Ich bemerke ein für allemal, dass die geglühten Subınzen dann erst gewogen wurden, wenn sie unter einer

Glasglocke neben Schwefelsäure abgekühlt waren und dass, wo es nöthig war, die Filtra vor dem Filtriren mit Salzsäure ausgewaschen wurden. Um Thonerde und Kieselerde der Gefässe zu vermeiden, nahm ich die Abdampfungen, insoweit es ging, in grösseren Platinschalen vor. Das Auswaschen der Niederschläge geschah zuerst mittelst Decantiren, dann auf dem Filtrum in den meisten Fällen mit kochendem Wasser. Die Filtra wurden nach Bunsen's Methode in einer Platinspirale verbrannt. Die meisten der gewogenen Körper wurden aus Vorsicht nach den von Fresenius angegebenen Regeln auf fremde Beimischungen untersucht. Wo es nicht anders angegeben ist, geschahen die Bestimmungen nach Fresenius' Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 4. Aufl. 1859 (theils schon 1858 erschienen).

1) *Schwefelsäure.* 743,74 Grm. Wasser gaben 6,796062 schwefelsauren Baryt, das macht auf 1000 Grm. 9,058845 Grm.

Andere 100 Grm. gaben 0,907563 schwefelsauren Baryts. Als Mittel dieser zwei Bestimmungen ergiebt sich für 10000 Th. Wasser 90,67237 Th. schwefelsauren Baryt, also 31,108113 Th. Schwefelsäure.

2) *Chlor.* 1000 Grm. Wasser wurden bis zur alkalischen Reaction auf Curcuma mit kohlensaurem Natron versetzt, dann in einer Platinschale abgedampft bis zur Trockenheit, zur Zerstörung der Humuskörper leicht geglüht, der Rest mit kochendem Wasser ausgezogen, die Lösung filtrirt, abgekühlt, angesäuert und nach gewöhnlicher Methode behandelt.

1000 Grm. gaben 0,294687 Chlor-, Brom-, Jod-Silber.
1000 „ „ 0,30432
10000 Grm. also 2,995034 Grm.

Nach späteren Bestimmungen waren darin:

Bromsilber	0,0075456
Jodsilber	0,1148955
zusammen	0,1224411
Bleiben also für Chlorsilber	2,872593
Es sind also in 10000 Grm. Wasser	0,710187 Grm. Chlor.

3) *Jod.* Verfahren ähnlich wie bei Chlor. Fällung mit Chlorpalladium. Zur vollständigen Ausfällung war eine Woche Zeit nöthig.

Niederschlag aus 5000 Grm. W. 0,04406 Grm. Jodpalladium,
das macht auf 10000 Grm. W. 0,08812 „ „
entsprechend 0,1148955 Jodsilber
oder 0,0620734 Jod.

4) *Brom.* Aus 6000 Grm. Wasser, woraus das Jod durch Palladium abgeschieden war, wurde das Brom nach Fresenius (§. 169) bestimmt.

Aus 6000 Wasser 0,43262 Chlor- und Bromsilber.

Durch Substitution von Brom durch Chlor erlitten

0,336095 Grm. 0,000835 Grm. Verlust, diess macht
auf 0,43262 „ 0,00107215; diese Zahl multiplicirt mit
4,2227 (nach Fresenius p. 544) giebt
0,00452737

Es ergiebt sich demnach für Bromsilber
auf 10000 Wasser 0,0075456 Bromsilber
oder 0,003211 Brom.

5) *Kieselsäure.* 1000 Grm. Wasser in Platin eingedampft gaben

0,096156 Grm.
Andere 1000 Grm. 0,096442 „
Also sind in 10000 Wasser 0,9629935 Kieselsäure.

6) *Thonerde.* Es kam Wasser, woraus die Kieselerde entfernt worden, zur Anwendung. Fällung mit Hydrothion-Ammonium, Lösung der Schwefelmetalle und Thonerde in verdünnter Salzsäure (um Nickel und Kobalt zu vermeiden), Kochen mit Salpetersäure (zur Oxydation des Oxyduls), Fällung der Thonerde und des Eisenoxyds durch Kochen nach Zusatz von essigsaurem Natron (Fresenius p. 582), Behandlung des vollständig ausgewaschenen Niederschlages mit Salzsäure und dann mit unterschwefligsaurem Natron im Ueberschuss nach Chancel's Methode.

Aus 100 Grm. Wasser Thonerde 0,04676984
Zweiter Versuch 0,04325231
In 10000 Wasser 4,5011075 Thonerde.

7) *Eisenoxyd.* Filtrat von 6) zu dieser Bestimmung benutzt. Oxydation mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, Fällung mit Ammoniak nach Chancel's Methode.

Erhalten von 100 Grm. 0,1299396 Eisenoxyd.
„ „ „ 0,1328092 „

Also in 10000 Grm. 13,1374425 Eisenoxyd.
„ „ „ „ 11,823698 Eisenoxydul.

8) *Manganoxydul.* 1000 Grm. Wasser wurden verwendet. Fällung mit Hydrothion-Ammonium, Niederschlag in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, wie früher unter 7, die Lösung mit Salpetersäure und essigsaurem Natron behandelt; Eisenoxyd und Thonerde durch Kochen niedergeschlagen. Das Filtrat, durch kaustisches Natron gefällt, gab

auf 1000 Grm. Wasser 0,0726455 Grm. Manganoxydoxydul.
„ „ „ „ 0,073273 „ „

Also für 10000 Grm. 0,7295925 Grm. Manganoxydoxydul
oder 0,67871 Grm. Oxydul.

9) *Kobalt.* 6000 Grm. Wasser wurden versetzt mit Schwefelammon, das ganz mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, der Niederschlag gewaschen und in concentrirter Salzsäure unter Erwärmung gelöst, das nicht Gelöste mit Königswasser behandelt und diese Lösung mit der Salzsäurelösung vereinigt, der Säureüberschuss mit Natroncarbonat fast bis zur neutralen Reaction weggenommen, die Chloride durch Zusatz von essigsaurem Natron in Acetate verwandelt, darauf Thonerde und Eisenoxyd durch Kochen vollständig abgeschieden, Filtrat und Waschwasser bis zur bevorstehenden Krystallisation concentrirt, dann versetzt mit Lösung von salpetrigsaurem Kali, darauf mit Essigsäure, dann 56 Stunden in der Wärme stehen gelassen. Der gelbe Niederschlag (salpetrigsaures Kobaltoxydkali) wurde auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen zunächst mit einer Lösung von essigsaurem Kali (10 p.C.), dann mit Alkohol (80 p.C.).

6000 Grm. Wasser gaben 0,1161 Grm. salpetrigsaures Kobaltoxydkali.
Also auf 10000 Grm. kommen 0,1935 Grm. salpetrigsaures Kobaltoxydkali
entsprechend 0,033937 Grm. Kobaltoxydul.

10) *Nickel.* Das (unter 9) erhaltene Filtrat enthielt ausser Mangan auch Nickel und wurde nach Ullgren's Methode behandelt: Die Lösung wurde in der Platinschale nahe an Siedhitze mit kaustischem Natron in Ueberschuss gehalten, der Niederschlag (Mangan- und Nickeloxydulhydrat) ausgewaschen, mit frischgefälltem Quecksilberoxyd und Wasser bei Siedhitze behandelt, bis er schwarz wurde (durch entstandenes Mangansuperoyd), dann mit Cyankalium (um Nickeloxydul und Quecksilberoxyd zu lösen) versetzt, mit Salzsäure gekocht, mit Natronhydrat niedergeschlagen, nach vollständigem Trocknen das Quecksilberoxyd durch Glühen fortgetrieben und der Rest als Nickeloxydul gewogen.

6000 Grm. Wasser gaben 0,020189 Grm. Nickeloxydul,
für 10000 Grm. macht diess 0,033648 „ „

11) *Kalk.* Bestimmung nach Fresenius p. 583.

1000 Grm. gaben 0,3494899 kohlensauren Kalk.
„ „ „ 0,3419491 „ „

Also 10000 Grm. halten 3,457195 kohlensauren Kalk
mit 1,9360293 Kalk.

12) *Magnesia.* a) Verfahren nach Fresenius p. 388.
1000 Grm. gaben 0,2872591 Grm. phosphorsaure Magnesia,
entspricht 0,1035168 Grm. Magnesia.

b) Bestimmung als schwefelsaure Magnesia. Das Filtrat von 11 wurde bis zur Trockne in Platin abgedampft, geglüht, so lange Salmiakdämpfe fortgingen, der Rückstand mit kochendem Wasser gelöst, Barytwasser in Ueberschuss zugesetzt, der Baryt durch CO_2 und Eindampfen entfernt, die gelösten Alkalien durch Filtriren und Waschen abgeschieden, der schwefelsaure und kohlensaure Baryt vom Talkerdehydrat durch Zusatz von etwas mit Salzsäure versetzter Schwefelsäure entfernt, die schwefelsaure Magnesia eingetrocknet und schwach geglüht.

1000 Grm. gaben 0,298793 schwefelsaure Magnesia
oder 0,0995976 Magnesia.

Nach a und b waren
in 2000 Grm. 0,2031144 Grm.
in 10000 Grm. 1,015572 Grm. Magnesia.

13) *Ammon.* 2000 Grm. Wasser wurden mit Schwefelsäure angesäuert in eine tubulirte Retorte gebracht, Kalihydrat im Ueberschuss zugesetzt, das Destillat durch einen Liebig'schen Condensator in eine Vorlage geleitet, worin 20 C.C. Normaloxalsäureflüssigkeit (63 Grm. krystallisirte Oxalsäure aufs Liter) waren. Nach vollbrachter Destillation wurde der Inhalt der Vorlage titrirt mit Normalnatronflüssigkeit (am Ende der Prüfung mit Zehntel-Normallösung).

Zur Neutralisation der 20 C.C. waren erfordert
16,67 C.C. Normalnatronlösung.
3,33

Danach berechnet sich der Ammoniakgehalt in 2000 Grm. Wasser auf 0,05661 oder
auf 10000 Grm. 0,28305 Ammoniak oder
„ „ „ 0,4329 Ammoniumoxyd.

14) *Kali* und *Natron.* a) Das alkalihaltige Filtrat (von 12 b) von 1000 Grm. Wasser wurde eingedampft (wobei sich etwas kohlensaurer Baryt abschied), filtrirt, der Niederschlag mit kochendem Alkohol von 80 p.C. nachgewaschen. Nach gewöhnlicher Weise bestimmt betrugen die

Chloralkalien	0,14695
Platin des Platinchloridkaliums	0,0334

b) 1000 Grm. Wasser mit Barytwasser versetzt und nach Fresenius p. 379 behandelt gaben

Chloralkalien	0,12761	
Platin	0,0274	
1000 Grm. nach a)	0,0334	
„ „ „ b)	0,0274	
2000 Grm. also	0,0608	Platin
10000 „ „	0,304	„
entspricht	0,229121	Chlorkalium
	0,144748	Kali
bleibt Chlornatrium	1,143679	
mit	0,606466	Natron.

15) *Harziger Stoff.* 1000 Grm. Wasser in einer Silberschale bis zur Trockne unter 100° C. eingedampft, mit Alkohol (80 p.C.) versetzt, so lange er gefärbt wurde, gaben nach Abdestillation des Alkohols bei 120° getrockneten

harzigen Stoff 0,01973
also für 10000 Grm. Wasser 0,1973

16) *Quellsäure* und *Quellsatzsäure*, mit essigsaurem Kupfer bestimmt.

Aus 1000 Grm. Wasser 0,01861 Grm. Quellsäure.
Für 10000 „ „ 0,1861 „ „

17) *Menge des festen Rückstandes.* 200 Grm. Wasser, 8 bis 10 Stunden bei 110—125° C. getrocknet, liessen zurück 1,2578, in einem zweiten Versuche gaben 100 Grm. Wasser 0,6293.

Der letzte Rückstand 3 Tage über bei 160—170° C. (meist bei 160°) gehalten (Nachts neben Schwefelsäure verschlossen), verminderte sich zu 0,6116; er hatte bei der letzten Wägung nur 0,0008 Grm. verloren. Das giebt für 10000 Grm. 61,16 festen Rückstand.

18) Es liessen sich mit Brucin noch Spuren Salpetersäure nachweisen, und mit molybdänsaurem Ammoniak und Salpetersäure sehr geringe Spuren von Phosphorsäure (geringes Opalisiren nach Verlauf mehrerer Tage.

Der grosse Unterschied, der zwischen der Summe der einzeln gefundenen Bestandtheile und der unter 17 für den festen Rückstand gefundenen Zahl besteht, erklärt sich daher, dass nach Berzelius (Chemie 1845) Thonerde 5 Atom Wasser, Talkerde 1 Atom, Manganoxydul 1 Atom, Eisenoxydul 1 Atom Wasser bei dem angegebenen Wärmegrade zurückhält. Danach berechnet sich die noch zurückgebliebene Menge Wasser

bei der Thonerde bei 160°	3,951422	Grm.
beim Talk	0,457007	„
beim Eisenoxydul	2,955924	„
beim Manganoxydul	0,172009	„
	7,536362	„
zur Summe der Einzelbestandtheile	54,436792	„
	61,973154	„

eine Zahl, die fast mit der unter 17 erhaltenen 61,16 stimmt

Folgender Versuch bestätigt die Richtigkeit des Gefundenen. Die wie unter 17 eingedampfte Salzmasse mit wenig Wasser gemischt, mit gleichem Gewicht eben geglühter Talkerde versetzt und mit der Hälfte salpetersauren Ammonoxyd geglüht erlitt einen Gewichtsverlust (Wasser und organische Materie), der sich berechnete

auf 100 Grm. Wasser	0,792
2. Versuch	0,8097
2000 Grm. Wasser	1,6017
10000 „ „ also	8,0085. Dieser Verlust rührt her
von Wasser wie oben berechn.	7,536362
Harz	0,1973
Quellsäure	0,1861
Summe	7,919762

Resultate.

Also wurden gefunden in der Ekholtz-Quelle in 10000 Grm. Wasser:

Schwefelsäure	31,108113 Grm.
Chlor	0,710187 „
Jod	0,062073 „
Brom	0,003211 „
Kieselsäure	0,962993 „
Thonerde	4,501107 „
Eisenoxydul	11,823698 „
Manganoxydul	0,678710 „
Kobaltoxydul	0,033937 „
Nickeloxydul	0,033648 „
Kalk	1,936029 „
Magnesia	1,015572 „
Ammoniumoxyd	0,432900 „
Kali	0,144748 „
Natron	0,606466 „
Harziger Stoff	0,197300 „
Quell- und Quellsatzsäure	0,186100 „
Summe	54,436792 Grm.

Berechnung der Analyse (auf 10000 Th. Mineralwasser).

a) Einfach-schwefelsaures Kali.

Nach 14) beträgt das Kali	0,144748
welches Schwefelsäure bindet	0,122903
Schwefelsaures Kali	0,267651

b) Einfach-schwefelsaures Natron.

Nach 14) beträgt das Natron	0,606466
welches bindet Schwefelsäure	0,782537
Schwefelsaures Natron	1,389003

c) Schwefelsaures Ammoniumoxyd.

Nach 13) Ammoniumoxyd	0,4329
das bindet Schwefelsäure	0,6660
Schwefelsaures Ammoniumoxyd	1,0989

d) Schwefelsaurer Kalk.

Nach 11) Kalk	1,936029
Bindet Schwefelsäure	2,765756
Schwefelsaurer Kalk	4,701785

e) Schwefelsaure Thonerde.

Nach 7) Thonerde	4,501107
Bindet Schwefelsäure	10,537123
Schwefelsaure Thonerde	15,03823

f) Schwefelsaures Eisenoxydul.

Nach 6) Eisenoxydul	21,823698
Bindet Schwefelsäure	13,137442
Schwefelsaures Eisenoxydul	24,96114

g) Schwefelsaures Manganoxydul.

Nach 8) Manganoxydul	0,678710
Bindet Schwefelsäure	0,763239
Schwefelsaures Manganoxydul	1,441949

h) Schwefelsaures Kobaltoxydul.

Nach 9) Kobaltoxydul	0,033937
Bindet Schwefelsäure	0,035723
Schwefelsaures Kobaltoxydul	0,06966

i) Schwefelsaures Nickeloxydul.

Nach 10) Nickeloxydul	0,033648
Bindet Schwefelsäure	0,036377
Schwefelsaures Nickeloxydul	0,070025

k) Schwefelsaurer Talk.

Nach 12) Magnesia 1,015572, wovon gebunden	0,604427
an Schwefelsäure	1,208855
zu Schwefelsaurer Magnesia	1,813282

Der Rest der Magnesia 0,411145 oder 0,246687 Magnesium wird an Chlor, Brom und Jod gebunden (an Chlor 0,240334, an Brom 0,000482, an Jod 0,005871).

l) Chlormagnesium.

Nach 2) Chlor	0,710187
Bindet Magnesium	0,240334
Chlormagnesium	0,950521

m) Brommagnesium.

Nach 4) Brom	0,003211
mit Magnesium	0,000482
zu Brommagnesium	0,003693

n) Jodmagnesium.

Nach 3) Jod	0,062073
mit Magnesium	0,005871
zu Jodmagnesium	0,067944

o) Kieselsäure.

Nach 5) 0,962993

p) Schwefelsäure.

Nach 1) vorhanden	31,108113
Unter a—k gebunden	30,055955
Rest: freie Schwefelsäure	1,052158

q) Harziger Stoff. Nach 15) 0,1973

r) Quell- und Quellsatzsäure. Nach 16) 0,1861

Die Ekholtz-Quelle enthält also in 10000 Th. Wasser:

Jodmagnesium	0,067944
Brommagnesium	0,003693
Chlormagnesium	0,950521
Schwefelsaures Kali	0,267651
Schwefelsaures Natron	1,389003
Schwefelsaures Ammoniumoxyd	1,098900
Schwefelsaure Magnesia	1,813282
Schwefelsauren Kalk	4,701785
Schwefelsaure Thonerde	15,038230
Schwefelsaures Eisenoxydul	24,961140
Schwefelsaures Manganoxydul	1,441949
Schwefelsaures Kobaltoxydul	0,069660
Schwefelsaures Nickeloxydul	0,070025
Freie Schwefelsäure	1,052158
Kieselsäure	0,962993
Quell- und Quellsatzsäure	0,186100
Harzigen Stoff	0,197300
Summe	54,272336

Spuren von Salpetersäure und Ameisensäure (s. weiter unten) und Andeutungen von Phosphorsäure und Propionsäure.

II. Untersuchung der alten Quelle zu Ronneby.

Physikalische Bemerkungen. Die Tiefe des Brunnens ist 14 Fuss. Am 18. Mai zeigte das Wasser 6,15°, während die Luft 11,8° warm war. Das Wasser der alten Quelle gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften im Allgemeinen dem der Ekholtz-Quelle und zeigt auch keine Gasentwickelung. Die gelbe Farbe zeigt sich nur, wenn man eine grosse Wassermenge betrachtet. Der Geschmack ist nicht so vitriolartig, wie bei der anderen Quelle. Spec. Gew. bei 17° 1,001596.

Chemische Untersuchung, im Mai 1858 mit grossen Quantitäten Wasser, überhaupt wie bei der anderen Quelle ausgeführt.

1) *Schwefelsäure.* 250 Grm. gaben 0,5619868 schwefels. Baryt
100 „ „ 0,2276195 „ „
350 Grm. gaben 0,7896063 schwefels. Baryt
also 10000 „ „ 22,56018 „ „
entspricht 7,740005 Schwefelsäure.

2) *Chlor.* 500 Grm. gaben 0,1346695 Chlor-Brom-Jod-Silber.
500 „ „ 0,1354491 „
Für 10000 Grm. ist diess 2,701186 Chlor-Brom-Jod-Silber.

Bromsilber	0,001738
Jodsilber	0,008476
Summe	0,010214

bleibt 2,680972 Chlorsilber, also ist in 10000 Grm. Wasser 0,662843 Chlor.

3) *Jod.* 6000 Grm. Wasser gaben 0,0039 Jodpalladium
10000 „ „ würden 0,0065 „ gegeben haben, entsprechend 0,008476 Jodsilber od. 0,004579 Jod.

4) *Brom.* 6000 Grm. Wasser gaben 0,001043 Bromsilber, das macht für 10000 Grm. 0,0017383 Bromsilber mit 0,000739 Brom.

5) *Kieselsäure.* 1000 Grm. gaben 0,0982173
4000 „ „ 0,3956731
5000 Grm. also 0,4938904, also
10000 „ „ 0,987771 Kieselsäure.

6) *Eisenoxydul*, nach Fresenius p. 401 bestimmt.

452	Grm.	0,0775508	Eisenoxyd.
452	„	0,0786044	„
904	Grm.	0,1561552	Eisenoxyd, also
10000	„	1,727381	„ oder
		1,554643	Eisenoxydul.

7) *Thonerde*.

452	Grm.	0,0515574
452	„	0,0521982
455	„	0,0521982
904	Grm.	0,1037556, also
10000	„	1,147739

8) *Manganoxydul*. a) Filtrat von 6) und 7) benutzt.

904	Grm.	0,0135519	Manganoxydul, also
10000	„	0,0149885	„

b) 4000 Grm. Wasser, woraus Kieselerde ausgeschieden war, wurden vollständig mit Salpetersäure oxydirt, mit Ammoniak neutralisirt, etwas essigsaures Ammoniumoxyd zugesetzt (um die Ausscheidung von Mangan und Nickel zu vermeiden), vollkommen abgekühlt mit kohlensaurem Baryt in Ueberschuss versetzt, bis Eisenoxyd und Thonerde ganz gefällt waren, das Filtrat mit Schwefelsäure von Baryt befreit, Ammoniak in geringem Ueberschusse zugesetzt, Mangan, Nickel und Kobalt mit Hydrothion-Ammonium ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet (die organischen Bestandtheile des Filtrums wurden verbrannt), später mit verdünnter Salzsäure, dann mit Königswasser gekocht (die Lösung in Königswasser aufbewahrt), die Lösung in verdünnter Salzsäure, Manganoxydul mit einer kleinen Menge Nickel- und Kobaltoxydul enthaltend, erhitzt, concentrirt und von der Säure befreit, mit essigsaurem Natron versetzt, später mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure, wodurch eine kleine Menge salpetrigsaures Kobaltoxydkali abgeschieden ward. Das Filtrat wurde mit starkem, kalt bereiteten Chlorwasser versetzt und auf 60° C. erwärmt, wodurch bald ein Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat abgeschieden ward, dann filtrirt, concentrirt und zur Nickelbestimmung aufbewahrt

Der Manganniederschlag ward in Salzsäure gelöst und mit kohlensaurem Natron gefällt.

Aus 4000 Grm. 0,0565023 Manganoxydoxydul.
Nach a) aus 1000 „ 0,0149885 „
also in 10000 „ 0,142982 „
oder 0,13301 Manganoxydul.

9) *Kobalt.* 4000 Grm. gaben. 0,00975 salpetrigsaures Kobaltoxydkali.
10000 „ also 0,024375 salpetrigsaures Kobaltoxydkali
oder 0,004275 Kobaltoxydul.

Um zu erfahren, ob vom kohlensauren Baryt (in 8) auch Kobalt niedergeschlagen worden, wurde der Niederschlag mit Salzsäure ausgezogen, der Baryt gefällt, die Metalloxyde mit Hydrothion-Ammonium ausgeschieden, der Niederschlag in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt, mit essigsaurem Natron versetzt, gekocht zur Ausscheidung von Eisen und Thonerde. Im concentrirten Filtrate entstand durch salpetrigsaures Kali auch nach mehreren Tagen kein Niederschlag; kaustisches Natron schlug auch kein Nickel nieder.

10) *Nickel.* Filtrat von 8 und 9.
4000 Grm. 0,0030245 Nickeloxydul.
10000 „ also 0,007561 „

11) *Kalk.* 1000 Grm. 0,1739707 kohlensauren Kalk.
1000 „ 0,1793369 „ „
10000 Grm. also 1,766538 kohlensauren Kalk
oder 0,989261 Kalk.

12) *Magnesia.* 1000 Grm. 0,1295256 phosphors. Magnesia.
1000 „ 0,1383116 „ „
10000 „ also 1,339186 phosphors. Magnesia
mit 0,482589 Magnesia.

13) *Ammoniak.* 2000 Grm. gaben 0,03689 Ammoniak
also 10000 „ also 0,18445 „
oder 0,2821 Ammoniumoxyd.

14) *Kali* und *Natron.* 500 Grm. an der Luft gestandenes *Wasser,* wurden mit Ammoniak gefällt, mit essig-

saurem Baryt in Ueberschuss versetzt und abgedampft. Die Alkalien wurden mit Wasser ausgezogen und mit Salzsäure abgedampft.

a) Berzelius' Methode.

500 Grm. gaben 0,06935 Chlorkalium und Chlornatrium.

b) Nach Fresenius p. 584.

500 Grm. gaben 0,0704 Chlorkalium und Chlornatrium.

10000 Grm. halten 1,3975

Chlorplatinkalium von a) 0,00795 Platin,
„ b) 0,00820 „

für 10000 Grm. 0,1615 Platin, entsprechend
0,076895 Kali oder
0,121721 Chlorkalium.
0,676442 Natron bleibt für
1,275778 Chlornatrium.

15) *Harzstoff.* 3000 Grm. gaben 0,00805 Grm.
10000 „ also 0,026833 „

16) *Quell-* u. *Quellsatzsäure.* 3000 Grm. gaben 0,04689 Grm.
10000 „ also 0,1563 „

17) Feste Bestandtheile, bei 160—170° getrocknet.
200 Grm. liessen zurück 0,30275 Grm.
100 „ 0,15325 „ macht für
10000 „ 15,23125 „

18) Deutliche Reaction auf Salpetersäure, sehr schwache auf Phosphorsäure.

Die unter 17) gegebene Menge des festen Rückstandes stimmt hier mehr mit der Summe der Einzelbestandtheile als diess bei der ersten Quelle der Fall war. Diess kommt daher, dass die Menge der Salze, welche Wasser gebunden hält, hier ganz gering ist, und dass auch Salzsäure beim Erhitzen fortgeht, ein Verlust, der bei der Ekholtz-Quelle relativ geringer ausfällt, weil da die Salzmenge im *Ganzen* bedeutender ist.

Nach den Nummern 1—16 enthielt also dieses Wasser n 10000 Th.:

Schwefelsäure	7,740005
Chlor	0,662843
Jod	0,004579
Brom	0,000739
Kieselsäure	0,987781
Eisenoxydul	1,554643
Thonerde	1,147739
Manganoxydul	0,133010
Kobaltoxydul	0,004275
Nickeloxydul	0,007561
Kalk	0,989261
Magnesia	0,482589
Ammoniumoxyd	0,282100
Kali	0,076895
Natron	0,676442
Harzigen Stoff	0,026833
Quellsäure	0,156300
	14,933595

Berechnung der Analyse auf 10000 Th. Wasser.

a) Das Kali betrug	0,076895
dazu Schwefelsäure	0,065289
Schwefelsaures Kali	0,142184
b) Natron	0,676442
mit Schwefelsäure	0,436414
Schwefelsaures Natron	1,112856
c) Ammoniumoxyd	0,2821
mit Schwefelsäure	0,434
Schwefelsaures Ammoniumoxyd	0,7161
d) Kalk	0,989261
Schwefelsäure	1,413230
Schwefelsaurer Kalk	2,402491
e) Thonerde	1,147739
Schwefelsäure	2,686864
Schwefelsaure Thonerde	3,834603
f) Eisenoxydul	1,554643
Schwefelsäure	1,727381
Schwefelsaures Eisenoxydul	3,282024
g) Manganoxydul	0,133010
Schwefelsäure	0,149575
Schwefelsaures Manganoxydul	0,282585
h) Kobaltoxydul	0,004275
Schwefelsäure	0,004500
Schwefelsaures Kobaltoxydul	0,008775

i)	Nickeloxydul	0,007561
	Schwefelsäure	0,008174
	Schwefelsaures Nickeloxydul	0,015735
k)	Magnesia	0,107829
	Schwefelsäure	0,215658
	Schwefelsaure Magnesia	0,323487

Es bleibt noch 0,37476 Magnesia, entsprechend 0,2248 Magnesium übrig.

l)	Chlor	0,662843
	Magnesium	0,224312
	Chlormagnesium	0,887155

Es bleibt noch 0,000544 Magnesium übrig.

m)	Brom	0,000739
	Magnesium	0,000111
	Brommagnesium	0,00085
n)	Der Rest Magnesia beträgt	0,000433
	Jod	0,004579
	Jodmagnesium	0,005012
o)	Kieselsäure	0,987781
p)	Alle Schwefelsäure betrug	7,740005
	Die verbrauchte Schwefels. beträgt	7,141086
	Rest freier Schwefelsäure	0,598919
q)	Harziger Stoff	0,026833
r)	Quellsäuren	0,1563

Zusammensetzung der alten Quelle von Ronneby.

In 10000 Th. Wasser sind an wasserfreien Salzen:

Jodmagnesium	0,005012
Brommagnesium	0,000850
Chlormagnesium	0,887155
Schwefelsaures Kali	0,142184
Schwefelsaures Natron	1,112856
Schwefelsaures Ammoniumoxyd	0,716100
Schwefelsaure Magnesia	0,323487
Schwefelsaurer Kalk	2,402491
Schwefelsaures Eisenoxydul	3,282024
Schwefelsaures Manganoxydul	0,282585
Schwefelsaure Thonerde	3,834603
Schwefelsaures Kobaltoxydul	0,008775
Schwefelsaures Nickeloxydul	0,015735
Freie Schwefelsäure	0,598919
Kieselsäure	0,987781
Harziger Stoff	0,026833
Quell- und Quellsatzsäure	0,156300
Summe	14,783690

Ausserdem noch eine geringe Menge Salpetersäur Phosphorsäure, Ameisensäure und eine Spur Propionsäur

Untersuchung des Wassers zu verschiedenen Zeiten.

Specifisches Gewicht der Ekholtz-Quelle:
im Mai 1858 1,00557 bei 17° C.
„ „ 1859 1,00852 bei 19° C.
Fester Rückstand:
im Mai 1858 61,16
„ „ 1859 93,48
Specifisches Gewicht der alten Quelle:
im Mai 1858 1,001596 bei 17°
„ Juli 1859 1,00225 bei 17°.

Eisenbestimmung mit Chamäleonlösung, wovon 100 C.C. entsprachen 0,2874 Grm. Eisen. Die Schlussreaction wurde mit einer in hundertel C.C. getheilten Röhre vollzogen.

1) Alte Quelle. Aus 100 Grm. Wasser vom Mai 1858 wurden Eisenoxyd und Thonerde durch Kochen der Acetate gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und mit Zink reducirt. Mittel von 4 Titrirungen 0,0153939 Eisenoxydul (fast übereinstimmend mit der früher gefundenen Zahl). Im Juli 1859 auf gut verkorkte Flaschen gebrachtes Wasser gab am 10. März 1860 für 100 Grm. 0,0376904 Eisenoxydul, d. i. für 10000 Grm. 3,76904, fast doppelt so viel als Wasser von 1858.

Diese Versuche beweisen, dass bedeutende Veränderungen in quantitativer Hinsicht mit den Quellen vorgehen, obwohl 1859 beide Brunnen in qualitativer Hinsicht der Bestandtheile ganz gleich wie früher gefunden und Nickel, Kobalt, Jod etc. mit völliger Sicherheit nachgewiesen wurden.

Beobachtungen über die Einwirkung der atmosphärischen Luft auf das Mineralwasser.

Zu diesen Versuchen wurde gleich nach dem Pumpen gewonnenes Wasser in Glasbechern von gleicher Grösse und Form unbedeckt hingestellt.

1) Wasser der alten Quelle. Am 18. Mai 9 Uhr M. hingestellt, war es am 23. Mai 8 Uhr M.
klar, aber etwas gelb geworden.

2) Ekholtz-Quelle. Wasser vom 18. Mai 9 U. M. war am 21. Mai Nachm. opalisirend und hatte einen geringen Niederschlag gebildet.

Das Eisen ist also in diesem Wasser sehr fixirt. Es erklärt sich diess daher, dass das gebildete Oxyd von der überschüssigen Schwefelsäure aufgelöst gehalten wird. Die Ekholtz-Quelle trübt sich eher, weil sie viel Eisen enthält und der Ueberschuss von freier Schwefelsäure leichter gesättigt wird, wonach basisches Eisenoxydsalz sich bildet.

Versuche über die Veränderung des Wassers in gestöpselten Gefässen.

Die Flaschen wurden theils an den Quellen 1858 vorsichtig von mir verkorkt. Andere verkorkte Flaschen wurden mir 1859 übersandt. Das Wasser beider Sendungen hielt sich vollkommen klar und war sehr wenig verändert.

Wasser der alten Quelle im Mai 1858 in Glasstöpselflaschen gefüllt und am 10. Mai 1860 untersucht war dem Ansehen nach ganz unverändert; nur war eine geringe Menge Kieselerde niedergefallen. 100 C.C. forderten im Mittel von 4 Versuchen 3,765 C.C. Chamäleonlösung, während das mit Zink reducirte, dann titrirte Eisen 4,12 C.C. im Mittel forderte. Es war also nur eine geringe Veränderung vor sich gegangen. Ein zweiter Versuch mit Wasser vom Juli 1859 bestätigte diess.

Untersuchung auf Zinkoxyd.

A. Ekholtzquelle. a) Der Rückstand von 500 Grm. wurde mit etwas Schwefelsäure aufgelöst; mit essigsaurem Baryt in Ueberschuss wurde die Schwefelsäure gefällt, Eisenoxyd und Thonerde wurden durch Kochen entfernt, das Filtrat mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt, dann mehrere Stunden Schwefelwasserstoff durchgeführt, wobei kein Niederschlag entstand. Als die Flüssigkeit mehrere Tage an warmer Stelle gestanden hatte, opalisirte sie etwas und es bildete sich eine äusserst geringe Menge eines Niederschlages von Schwefel mit etwas Schwefelkobalt und Schwefelnickel.

b) Das alkalische Filtrat, bei der Bestimmung des Nickeloxyduls (No. 10) aus 6000 Grm. Wasser erhalten wurde mit Salzsäure gesättigt und Hydrothionammoniak zugesetzt. Es entstand ein weisser Niederschlag, der 0,00426 Grm wog; er wurde vor dem Löthrohr von Kobaltoxydul blau, enthielt Thonerde (von der Porcellanschale) aber kein Zink.

c) Die von 25000 Grm. erhaltene Salzmasse wurde nach Berzelius mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, die Lösung in Platin eingetrocknet, geglüht, mit kohlensaurem Kali versetzt, wieder gelinde geglüht, mit Wasser ausgewaschen. Es blieb ein weisser Niederschlag, der zum Theil in Ammoniak löslich war; der gelöste Körper hatte alle Eigenschaften von Thonerde, gab aber kein Anzeichen von Zink (Löthrohr etc.).

B. Alte Quelle. a) 4000 Grm. Wasser (von No. 8b) wurden eingedampft; das Filtrat wurde mit essigsaurem Ammoniak, essigsaurem Natron und freier Essigsäure versetzt, ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff durchgeleitet: die mehrere Stunden gestandene Flüssigkeit zeigte noch keine Fällung; dann bildete sich aber ein schwarzbrauner Niederschlag, der fast unlöslich in concentrirter Salzsäure war und bei der Untersuchung sich als Schwefelnickel und Schwefelkobalt bewiess, aber kein Zink enthielt.

b) Der Rückstand von 20000 Grm. Wasser wurde in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure vollständig oxydirt, dann durch kohlensauren Baryt von Eisen und Thonerde befreit, wonach der Baryt durch Schwefelsäure gefällt wurde. Das Filtrat wurde eingedampft, mit essigsaurem Natron in hinreichender Menge versetzt, die Lösung bis 60° C. erwärmt, mit starkem Chlorwasser gemischt, wonach Mangan und Kobalt sich niederschlugen; die bleibende Lösung wurde durch Kochen mit kaustischem Natron gefällt, der hellgrüne Niederschlag mit Cyankalium gelöst, die Lösung mit Schwefelnatrium versetzt, wodurch ein Niederschlag entstand. Die 5—6 Stunden an einer warmen Stelle stehende Lösung setzte eine sehr geringe Menge eines braunen Niederchlages ab, der als Schwefeleisen mit sehr wenig Schwefelnickel erkannt wurde. Der

Mangan-Kobalt-Niederschlag wurde auf Zink untersucht, nämlich in Salzsäure gelöst, mit essigsaurem Natron und Essigsäure und einem Ueberschuss von Schwefelwasserstoff versetzt, wodurch kein Niederschlag entstand. Erst nach mehreren Stunden schied sich Schwefelkobalt mit etwas Schwefelnickel aus.

Aufsuchung von Fluor, Arsen, Kupfer etc.

Fluor in 10000 Grm., nach Fresenius Angabe gesucht, wurde nicht gefunden.

Auch die Versuche, die auf Arsen, Kupfer und andere von Schwefelwasserstoff bei Ueberschuss von Salzsäure fällbare Metalle angestellt wurden, gaben ein negatives Resultat.

Aufsuchung von flüchtigen Säuren.

Es wurden 150 Liter frisches Wasser der alten Quelle abdestillirt; das Destillat, in 3 Flaschen aufgenommen, erschien vollkommen klar und farblos. Auf neutrale Lakmuslösung reagirte das Destillat der erstgefüllten Flasche deutlich sauer, das der zweiten sehr schwach sauer, das der dritten neutral. Der Inhalt der ersten Flasche, 9500 C.C., wurde mit Soda stark alkalisirt, in Porcellan (am Ende in Platin) bis auf 100 C.C. concentrirt, filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure in unbedeutendem Ueberschuss, dann mit Chlor und schwefelsaurem Silberoxyd (ohne Ueberschuss von Silbersalz) versetzt und destillirt, so lange als das Uebergehende sauer reagirte. Nach Zusatz von Barytwasser, Abscheiden des Baryts (durch Kohlensäure, Kochen etc.) wurde das Abgedampfte mit Alkohol extrahirt. Der Alkoholauszug betrug 0,0116 Grm. getrocknet, wovon 85 p.C. Alkohol 0,0028 Grm. Barytsalz auszog. Das in lauwarmem Wasser mit Weinsäure in Ueberschuss gelöste Barytsalz gab einen deutlichen ranzigen Geruch von sich, der an Propionsäure erinnerte.

Das von Alkohol Ungelöste wurde in Wasser gelöst, davon ein Theil mit schwefelsaurem Silberoxyd versetzt und erwärmt, wodurch Silberoxyd gleich reducirt wurde, ein anderer Theil mit aufgelöstem Quecksilberchlorid be-

handelt, opalisirte bald beim Erhitzen und gab einen weissgrauen Niederschlag. Diese Reactionen beweisen die Gegenwart von Ameisensäure in der alten Quelle und machen wahrscheinlich, dass dieselbe Säure auch in der ähnlich gemischten Ekholtz-Quelle vorkomme.

XLI.
Untersuchung des Wassers der Soolquelle Egestorffshall in Hannover.

Von

Ernst Lenssen.

Die Soolquelle Egestorffshall kommt in der Nähe von Badenstedt (Amt Linden, Königreich Hannover) zu Tage. Von allen Soolen, die aus der Triasformation des Königreichs Hannover entspringen, gehört die Egestorffshall'sche zu denjenigen, welche durch den reichsten Kochsalzgehalt sich auszeichnen. Sogar die Lüneburger Soole steht in dieser Hinsicht zurück hinter derjenigen von Egestorffshall.

Das zur Untersuchung erforderliche Wasser war der Soolquelle im September 1859 entnommen worden. Die chemische Analyse wurde zwei Mal ausgeführt, und die nachstehenden Resultate sind die Mittelzahlen von je zwei gut übereinstimmenden Bestimmungen.

In 1000 Theilen des Wassers sind enthalten:

Schwefelsaurer Kalk	2,87620
Schwefelsaure Magnesia	4,26385
Brommagnesium	0,01847
Chlormagnesium	1,48022
Chlorkalium	3,62800
Chlornatrium	253,24226
Doppelt-kohlensaures Eisenoxydul	0,01172
	265,52072

In unbestimmbarer Menge sind vorhanden: Spuren organischer Materie, Phosphorsäure, Borsäure, Salpetersäure, doppelt-kohlensaurer Kalk.

Das spec. Gew. der Soolquelle beträgt bei 16° C. 1,2083.

XLII.
Volumetrische Bestimmung des Manganoxyduls.

Von

Ernst Lenssen.

Das Manganoxydul gehört zu denjenigen Körpern, welche mit Chamäleon gemessen werden können. Versetzt man eine Manganoxydullösung mit einer stark alkalischen Ferridcyankaliumlösung im gehörigen Ueberschuss, so fällt ein höheres Oxyd des Mangans nieder und in der Lösung befindet sich ein entsprechender Antheil Ferrocyankalium, welcher mit Hülfe der Chamäleonlösung bestimmt werden kann. Die Ausführung ist eben so einfach, wie das Princip des Verfahrens, dennoch sind einige Umstände zu berücksichtigen, wenn die Methode zuverlässig sein soll.

Zunächst stellte ich eine Reihe von Versuchen an mit einer titrirten Lösung von chemisch reinem Manganvitriol. Die heisse alkalische Ferridcyankaliumlösung wurde mit 10 C.C. der Manganlösung versetzt, nach längerem Sieden mit Wasser verdünnt und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wurde zu $\frac{1}{4}$ Liter gebracht, 100 C.C. abpipettirt, mit Salzsäure angesäuert und mit Chamäleon titrirt. Dreizehn Versuche gaben die folgenden Zahlen, welche die gebrauchten C.C. ausdrücken: 8,4 — 8,9 — 9,8 — 10,6 — 10,6 — 8,5 — 9,1 — 10,6 — 10,3 — 10,4 — 10,6 — 10,4 — 10,7.

Diese Zahlen stimmen zu wenig überein, um annehmen zu dürfen, dass die Zusammensetzung des Niederschlags constant sei; auch berechnet sich aus dem Titer der Chamäleonlösung und dem der Manganlösung, sowie aus der Durchschnittszahl obiger Versuche, die Zusammensetzung des Niederschlags nicht zu MnO_2, sondern annähernd zu Mn_6O_{11} d. i. $MnO + 5MnO_2$. Diese Formel erschien mir zu ungewöhnlich, um sie als normale hinstellen zu dürfen.

Nach mannigfachen Versuchen fand ich in dem Eisenoxyd einen Körper, dessen Gegenwart allein schon genügte, um constante und richtige Resultate zu ermitteln. Bei Gegenwart von Eisenchlorid gelingt die vollständige Ueberführung des Manganoxyduls in Manganhyperoxyd ohne Schwierigkeit. Der entstehende Niederschlag enthält die Elemente des MnO_2 und Fe_2O_3 gemischt mit überschüssigem Eisenoxyd. 1 Aeq. Manganoxydul nimmt 1 Aeq. Sauerstoff auf und 1 Aeq. Ferridcyankalium zerfällt zu 2 Aeq. Ferrocyankalium.

Die Ausführung der Methode geschieht folgendermaassen: Die saure Manganoxydullösung wird mit einer gewissen Menge Eisenchlorid versetzt, so dass man sicher ist, auf 1 Aeq. MnO je 1 Aeq. Fe_2O_3 in Lösung zu haben. Man trägt jetzt langsam diese Mischung in eine siedende Ferridcyankaliumlösung ein, welche mittelst Aetznatron zuvor stark alkalisch gemacht worden ist. Man erhält einen braunschwarzen Niederschlag, der sich in einer tiefgelben Flüssigkeit befindet. Schon nach kurzem Kochen wird der Niederschlag körnig und nimmt ein geringeres Volumen ein. Man lässt dann vollständig erkalten, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht aus und bringt die Filtrate auf ein gewisses Volum, worin man den Gehalt an Ferrocyankalium nach dem Ansäuern mit Hülfe von Chamäleon ermittelt.

Folgende analytische Belege mögen hier ihren Platz finden:

10 C.C. der titrirten Manganlösung enthielten 0,6315 Grm. MnO, SO_3.

29,4 C.C. der Chamäleonlösung entsprachen 3,2830 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydulammon, wonach 100 C.C. Chamäleon = 2,1507 Grm. MnO, SO_3 entsprechen. (2 Aeq. $FeO, SO_3 + AmO, SO_3 + 6$ aq. = 1 Aeq. MnO, SO_3.)

10 C.C. Manganlösung wurden mit Eisenchlorid gemischt und sodann in die heisse alkalische Ferridcyankaliumlösung eingetragen. Das Filtrat wurde zu ½ Liter gebracht.

¼ Liter mit Salzsäure angesäuert erforderte:

1) 15,1 C.C.
2) 15,2 „
3) 14,8 „
4) 15,2 „

In einem 5. Versuch wurde der Manganlösung etwas Chlorcalcium und schwefelsaure Magnesia, ausser dem Eisenchlorid zugesetzt. Die verbrauchten C.C. betrugen 15,1.

Es erforderte ¼ Liter im Durchschnitt von 5 verschiedenen Versuchen = 15,08 C.C. Nach Abzug von 0,35 C.C. (welche erforderlich waren, um ein gleiches Volumen Wasser und Säure gleich tief zu färben) bleiben 14,73 C.C.

¼ Liter brauchte 14,73 C.C.
½ „ „ 29,46 „

entsprechend 10 C.C. Manganlösung = 0,6335 Grm. MnO,SO_3, statt 100 wurde 100,3 erhalten.

Da die alkalische Ferridcyankaliumlösung durch organische Substanzen in der Wärme leicht reducirt wird, so ist die Methode in so fern mit einer Fehlerquelle behaftet, als bei der Filtration der heissen Lösung das Filter reducirend wirkt. Bei kalten und verdünnten Lösungen ist dieser Fehler ganz unbedeutend. Als Regel folgt jedoch, dass die Filtration erst nach dem vollständigsten Abkühlen der Ferridcyankaliumlösung stattfinden darf.

Die folgenden Versuche wurden nun, unter Vermeidung der Filtration, in der Weise ausgeführt, dass die Lösung sammt dem Niederschlag zu ½ Liter verdünnt wurde, und nachdem durch längeres Hinstellen der Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurden 50 C.C. der klaren Flüssigkeit abpipettirt und mit Chamäleon gemessen. Selbstverständlich mussten die so erhaltenen Resultate um ein Geringes zu hoch ausfallen.

0,3480 Grm. Manganoxyduloxyd, erhalten durch anhaltendes Glühen von oxalsaurem Manganoxydul im offenen Tiegel, erforderten 33,2 C.C. Chamäleonlösung (17,5 C.C. derselben entsprachen 1,9070 Grm. schwefelsauren Eisenoxydulammon). Aus diesen Daten berechnet sich ein Mangangehalt von 72,9 p.C.

0,2155 Grm. Manganoxyduloxyd erforderten zu 500 C.C. gebracht in 50 C.C. = 7,6 C.C. Chamäleon (30,1 C.C. desselben entsprachen 0,8795 Grm. Eisendoppelsalz) = 72,2 p.C. Mn.

	Berechnet.		Erhalten.	
Mn_3	82,7	72,10	72,9	72,2
O_4	32,0	27,90		
	114,7	100,00		

0,2683 Grm. Manganit von Ihlefeld, in grossen reinen Krystallen, erforderten (zu 500 C.C.) in 50 C.C. = 8,3 C.C. Chamäleon vom letztangeführten Titer. Daraus berechnen sich 63,3 p.C. Mangan, während die Formel $Mn_2O_3 + HO$ = 62,5 p.C. verlangt.

Das Princip dieser Methode lässt sich unzweifelhaft auch auf die Bestimmung anderer Metalle anwenden; ich bin mit Versuchen in dieser Richtung jetzt beschäftigt.

XLIII.
Ueber Zusammenhang zwischen Krystallform und bestimmter chemischer Zusammensetzung.

An die Beobachtungen über die Zusammensetzung und Eigenschaften zweier Antimon-Zinklegirungen (s. dies. Journ. LXIV, 90) knüpft Josiah Cooke jun. (Phil. Mag. Jun. 1860) eine Reihe Betrachtungen über die möglichen Varietäten in der Zusammensetzung einer Mineralspecies, unabhängig von der Erscheinung des Isomorphismus.

Die beiden Legirungen Zn_2Sb und Zn_3Sb wurden in ihrer eigenthümlichen Krystallform nur dann von der berechneten theoretischen Zusammensetzung erhalten, wenn man von Haus aus die betreffenden Aequivalentmengen der beiden Metalle zusammenschmolz. Es bildeten sich aber auch immer noch die charakteristischen Krystallgestalten beider aus, wenn die zusammengeschmolzenen Metalle *in von der* berechneten stöchiometrischen Menge

bis zu gewissen Grenzen ziemlich stark abweichenden Quantitäten genommen wurden; nur trugen dann die Krystalle einige abweichende Merkmale. In letzterem Falle aber war die gefundene procentige Zusammensetzung so abweichend von der typischen Formel, dass man zweifelhaft sein konnte, ob man es überhaupt noch mit den Verbindungen Zn_2Sb oder Zn_3Sb zu thun habe, wenn nicht die Krystallgestalt Bürge dafür gewesen wäre. Nur durch die Untersuchungen einer grossen Anzahl Schmelzproducte bekannter Mischungen gelangte der Verf. zu der Ueberzeugung, dass eine bestimmte Krystallgestalt in der chemischen Zusammensetzung einen ziemlich weiten Spielraum gestatten müsse, ohne dass der Fall von Isomorphismus vorliege. Es zeigt diess die nachstehende Uebersicht von Krystallanalysen aus Antimonzinklegirungen.

$$Zn_3Sb = \begin{cases} Sb & 56{,}93\,^{*)} \\ Zn & 43{,}07 \end{cases}$$

Mischungsbestandtheile.		Analyse der Krystalle.		Spec. Gew.	
Zn	Sb	Zn	Sb	Gefunden.	Berechnet.
70,40	29,60	64,15	35,77	6,699	6,975
66,50	33,50	—	39,00	6,628	6,959
64,50	35,50	58,50	41,44	6,596	6,948
—	—	55,49	44,42	—	—
60,60	39,40	55,00	45,09	6,440	6,931
56,60	43,40	49,92	50,05	6,388	6,906
54,70	45,30	48,26	51,42	—	—
52,70	47,30	47,47	—	—	—
50,70	49,30	46,89	—	—	—
48,70	51,30	48,66	—	6,404	6,900
46,70	53,30	46,77	—	6,376	6,891
44,80	55,20	44,26	—	6,341	6,879
43,80	56,20	44,04	—	—	—
42,80	58,20	43,15	56,93	6,327	6,874
—	—	43,09	56,91	—	—
—	—	42,83	57,24	—	—

$$Zn_2Sb = \begin{cases} Sb & 66{,}45 \\ Zn & 33{,}55 \end{cases}$$

Mischungsbestandtheile der Legirung.		Analyse der Krystalle.		Spec. Gew.	
Zn	Sb	Zn	Sb	Gefunden.	Berechnet.
33,0	67,0	35,37	64,57	6,401	6,838
—	—	35,40	—	—	—
32,5	67,5	34,62	64,92	—	—
—	—	34,61	—	—	—
31,5	68,5	33,95	66,09	—	—

*) Das Atomgewicht des Antimons nimmt der Verf. = 129,03, das des Zinks = 32,53.

Mischungsbestandtheile der Legirung.		Analyse der Krystalle.		Spec. Gew.	
Zn	Sb	Zn	Sb	Gefunden.	Berechnet.
29,5	70,5	33,62	—	6,384	6,830
—	—	33,62	—	—	—
27,5	72,5	33,85	65,81	6,383	6,831
26,5	73,5	32,08	67,60	6,400	6,822
26,0	74,0	30,74	69,06	6,418	6,818
25,5	74,5	30,43	69,51	6,428	6,816
25,0	75,0	29,88	70,20	—	—
24,5	75,5	28,76	71,24	6,449	6,807
23,5	76,5	27,93	71,85	—	—
22,5	77,5	26,62	73,27	6,453	6,798
21,5	78,5	24,83	74,74	6,467	6,790
20,12	79,88	20,58	79,42	—	—

Diese Abnormitäten sucht der Verf zu erklären durch
e Kraft des überschüssig in der Legirung vorhandenen
talls, welche die Verwandtschaftskraft oder diejenige
ıft, vermöge deren die Elemente in bestimmten Pro-
tionen sich zu verbinden bestreben, stört. Wie man
h das vorzustellen habe, darauf geht der Verf. nicht
ıer ein, weil es in das Bereich der sehr controversen
ıge über die wesentliche Constitution der Materie fällt.
er die praktischen Folgerungen, die sich aus jenen
atsachen für die Mineralogie ergeben, bespricht er aus-
rlich, und darin wollen wir so viel als thunlich seine
enen Worte geben.

Wir haben vor uns zwei so schön krystallisirte Pro-
te, wie sie nur die Natur uns liefern kann, und doch
chen die verschiedenen Krystallindividuen in der Zu-
mensetzung so bedeutend von einander ab, dass eine
zelne Analyse zu irrigen Schlüssen über die allgemeine
mel der Substanz leiten könnte. Hätte z. B. ein Che-
ker nur die aus der Legirung mit 58,6 p.C. Zink erhal-
en Krystalle zu analysiren, so würde er sich wahr-
einlich für die Formel Zn_4Sb entscheiden und durch
en kleinen Zufall auch wohl zu einer intermediären
mel zwischen Zn_4Sb und Zn_3Sb. In der That wurde
ffel durch Untersuchung einer Anzahl nadelförmiger
stalle einer Kupferzinnlegirung zu einer solch un-
rscheinlichen Formel verleitet. Wenn demnach so
sse Variationen in der Zusammensetzung mit einer be-
mten Krystallform in diesen Schmelzproducten ver-

träglich sind, sollten dann nicht auch ähnliche Variationen in den natürlichen krystallisirten Mineralien vorkommen?

Um auf diese Frage zu antworten, bedarf es keiner ausgedehnten Untersuchungen, denn wir erhalten sie befriedigend aus dem vorliegenden Material. Der Discrasit (Antimonsilber) z. B. krystallisirt rhombisch, homöomorph mit Zn_3Sb und besteht demnach wahrscheinlich aus Ag_3Sb mit 71,5 p.C. Silber; aber die Analysen schwanken im Silbergehalt zwischen 75,25 und 78 p.C. — Der sehr gut krystallisirte Silberglanz sollte 87,1 p.C. Silber und 12,9 p.C. Schwefel enthalten, aber noch Klaproth enthält er 85 Silber und 15 Schwefel. — Der Magnetkies von Bodenmais enthält 60,52 p.C. Fe und 38,78 S, der von Bareges 56,37 Fe und 43,63 S; seine Formel ist noch unsicher, aber wahrscheinlich besteht er aus 63,6 Fe und 36,4 S d. h. aus FeS. — Der Antimonglanz besteht sicherlich aus SbS_3 mit 72,88 p.C. Antimon, doch schwanken die Analysen im Antimongehalt zwischen 73,5 und 74. Dergleichen Beispiele von binären Verbindungen, in denen von isomorphem Ersatz keine Rede sein kann, liessen sich noch sehr viele anführen.

Aber auch bei Mineralien complicirterer Zusammensetzung könnte man dieselbe Erscheinung, wiewohl schwieriger, verfolgen, weil hier Substitution isomorpher Körper so häufig vorkommt. Inzwischen auch diesem letzten Umstand Spielraum gönnend, ist es doch jedem Mineralogen bewusst, wie bedeutend die verschiedenen Analysen von Glimmer, Hornblende, Granat und Turmalin unter einander abweichen, ohne dass man den Fehlern der Analyse die Schuld beimessen könnte. Während bei so gut charakterisirten Mineralien die Formel noch unsicher ist, hat man bei anderen, wo die Formel wahrscheinlich bekannt ist, die Constitution eben so wohl auf Grund anderer Betrachtungen, als aus der chemischen Analyse bestimmt.

Die obigen Untersuchungen über die Zusammensetzung der Antimonzinklegirungen werfen ein Licht auf jene Erscheinungen, welche die Mineralogen so sehr in Verwirrung gesetzt und die scharfe chemische Classification der

Mineralien so beeinträchtigt haben. Sie zeigen aber auch einen Weg, auf welchem man trotz aller Abweichungen in den Analysen doch die wahre Zusammensetzung eines Minerals ermitteln kann.

Obwohl nämlich in den erwähnten Antimonzinkverbindungen die bestimmte Krystallform mit grossen Schwankungen in den Zusammensetzungsbestandtheilen verträglich erscheint, so machen sich doch die der wahren theoretischen Zusammensetzung genau entsprechenden Individuen durch einige unverkennbare Eigenschaften so bemerklich, dass man mit Hülfe der letzteren die Individuen der wahren Formel herausfinden kann. In der Regel sind die der theoretischen Zusammensetzung entsprechenden (normalen) Krystalle von $SbZn_3$ und $SbZn_2$ breiter und meistens mehr zusammengehäuft, als die, welche einen Ueberschuss an einem der beiden Metalle enthalten; ausserdem erscheinen die Krystalle von Zn_2Sb mit nicht normaler Zusammensetzung etwas modificirt, insofern die oktaëdrischen Flächen so schwach und die geraden Endflächen so stark entwickelt sind, dass die Krystalle dünn und plattenförmig werden. Aehnliches findet sich auch beim Kalkspath, Schwerspath u. a. — Ferner ist ein Merkmal im spec. Gew. gegeben. Die Verbindung des Zinks mit dem Antimon ist mit einer Volumvergrösserung verknüpft und diese ist am grössten an den Individuen, welche der theoretischen Zusammensetzung entsprechen. Diess sieht man aus den spec. Gew. der obigen Tabellen, wo die betreffenden Zahlen fett gedruckt sind. Wenn man daher genaue Bestimmungen des spec. Gew. einer Reihe Metalllegirungen macht, so wird man auch bei nicht krystallisirten in den Minimums oder Maximums der spec. Gew. die Glieder von normaler stöchiometrischer Zusammensetzung erkennen.

Die Krystalle von Zn_3Sb zeichnen sich endlich durch eine besondere Eigenschaft aus, nämlich bei **100°** Wasser sehr schnell und reichlich zu zersetzen, aber diess geschieht nur durch diejenigen, welche ganz oder nahezu normal zusammengesetzt sind, und man hat in dem Maass des entwickelten Wasserstoffs einen Maassstab für die Be-

urtheilung der Zusammensetzung. Es entwickeln nämlich die normalen Krystalle mit 43 p.C. Zinkgehalt mehr als 9 Mal so viel Wasserstoff als die Krystalle mit 50 p.C. Zink, obwohl letztere eben so gut ausgebildet waren als erstere.

Es leuchtet demnach ein, dass die mit der theoretischen Zusammensetzung congruirenden Krystalle beider Legirungen Punkte eines Maximums und Minimums verschiedener Eigenschaften sind. Dasselbe wird auch wohl unter den Mineralien zutreffen. Man wird wohl bei genauerer Prüfung einer grossen Zahl von Glimmer- und Turmalinkrystallen mit Rücksicht auf alle physikalischen Eigenschaften wie Glanz, Härte, spec. Wärme, spec. Gew. u. s. w. schliesslich zu denjenigen gelangen, welche die normale Zusammensetzung haben, ganz besonders wenn man solche aus sehr verschiedenen Muttergesteinen vergleicht.

Das hier besprochene Princip muss unsere Begriffe von Mineralspecies wesentlich modificiren. Bisher haben wir an der Mineralspecies zwei ausgesprochene Merkmale gehabt: 1) bestimmte Krystallform, 2) eine constante allgemeine Formel; jede wichtige Abweichung in einem dieser Merkmale berechtigte uns die Species zu wechseln. Rutil und Anatas, obwohl von gleicher Zusammensetzung, betrachtet man als verschiedene Species, weil ihre Krystallformen etwas von einander abweichen; andererseits trennt man Magnetit und Franklinit von einander, weil sie, obwohl von gleicher Krystallgestalt doch eine etwas verschiedene Zusammensetzung haben. Allerdings kann die wirkliche Zusammensetzung eines Minerals durch Eintritt isomorpher Elemente bedeutend schwanken und doch braucht, wenn die allgemeine Formel dieselbe bleibt, die Species nicht geändert zu werden. Aber die Grenze, bis zu welcher solche Substitution ohne Aenderung der Species Platz greifen kann, ist unter den Mineralogen noch nicht vereinbart und dieselbe Regel gilt auch nicht einmal für alle Species. Die Differenzen zwischen den Varietäten des Granats sind beispielweise eben so gross wie die zwischen den Species Magnetit und Franklinit. Darin aber stim-

men alle Mineralogen überein, dass *wesentliche* Aenderung in der *allgemeinen* Formel mit der Idee einer und derselben Species unverträglich sei. Das Resultat der obigen Untersuchungen lehrt inzwischen, dass auch die allgemeine Formel einer Mineral-Species variiren kann, oder vielmehr, *dass die allgemeine Formel nicht nothwendig die wirkliche jedes gegebenen Individuums, sondern nur die typische der Species sei, nach welcher das Mineral hinstrebt*, und welche es ohne Zweifel erreichen würde, wenn es nur einige Male umkrystallisirt werden könnte. Darnach stellt die allgemeine Formel nicht die wirkliche Zusammensetzung des Minerals dar, sondern nur eine gewisse typische Zusammensetzung, die vielleicht niemals in irgend einem Individuum verwircklicht wird.

Die Thatsache, dass die Zusammensetzung einer Mineralspecies durch Eintritt isomorpher Elemente nicht wesentlich sich ändere, ist seit Mitscherlich's Entdeckung ein in der Mineralogie angenommener Grundsatz. Wir müssen unsere Vorstellungen über Mineralspecies nun erweitern und annehmen, dass ihre Zusammensetzung durch ein wirkliches Schwanken in den Proportionen ihrer Bestandtheile modificirt wird.

Während diese Ansichten zwar den Begriff einer Mineralspecies noch unbestimmter als zuvor machen, lässt sich doch hoffen, dass sie das ganze Material der Mineralogie vereinfachen werden. Denn wir dürfen nicht nur eine Verringerung in der Anzahl der Mineralspecies erwarten, sondern auch eine grössere Schärfe in der Classification des Ganzen, indem die allgemeinen Formeln des Restes vereinfacht werden.

Giebt man die Möglichkeit einer Schwankung in der Zusammensetzung einer Mineralspecies zu — abgesehen von der Concurrenz des Isomorphismus — so muss diese neue Art von Erscheinung mit einem besonderen Namen bezeichnet werden und dazu möge das Wort „*Allomerismus*“ dienen. Es soll bezeichnen ein Schwanken in den Proportionen der Zusammensetzungsbestandtheile einer krystallisirten Verbindung ohne wesentliche Aenderung der Krystallform. Bezeichnet man mit „typisch“ den Zustand

der „bestimmten Zusammensetzung", so kann man mit dem Ausdruck „allomerische Abweichungen von der typischen Zusammensetzung," diejenigen Individuen einer Mineralspecies bezeichnen, welche einen Ueberschuss des einen oder anderen Bestandtheils enthalten. Es lässt sich dann auch der Grad des allomerischen Schwankens in Zahlen angeben. So sind z. B. die Krystalle von Zn_3Sb mit 42,3 p.C. Zink typisch zusammengesetzt, diejenigen mit 55 p.C. Zink sind eine allomerische Varietät, deren Allomerismus 12 p.C. des einen Bestandtheils beträgt. Vom Antimonsilber ist bis jetzt kein typisches Individuum analysirt, das Schwanken beträgt 4—7 p.C. des allomerischen Bestandtheils Silber.

XLIV.
Ueber eine Pseudomorphose des Leucits.

Von

Dr. C. Bergemann.

Aus der Sammlung des Herrn Dr. Krantz erhielt ich ausgezeichnet schöne Exemplare einer Pseudomorphose des Leucits von Oberwiesenthal, über welche von Herrn Prof. Naumann in einem Briefe an Herrn G. R. v. Leonhard, d. d. Leipzig den 30. Dec. 1859 im N. Jahrb. f. Min. u. s. w. 1860. I, p. 60 berichtet wird*). Mit der Beschreibung der äusseren Beschaffenheit dieser Pseudomorphosen theilt Herr Naumann zugleich dasjenige a. a. O. mit, was über das Vorkommen derselben in einem Felde in der Nähe der Kirche von Böhmisch-Wiesenthal, dessen Untergrund

---

*) Aus diesem mir erst kürzlich zugekommenen Hefte d. Jahrb. ersehe ich, dass Hr. Prof. Kühn ebenfalls mit der Untersuchung dieser Pseudomorphosen beschäftigt ist. Wenn ich demungeachtet die Resultate meiner Analyse hier mittheile, so kann der Werth der zu erwartenden Arbeit des Herrn Prof. Kühn dadurch weiter nicht beeinträchtigt werden.

der Basaltablagerung angehört, bisher bekannt geworden ist.

Die Krystalloide, welche ich in der Krantz'schen Sammlung zu sehen Gelegenheit hatte, waren, wie auch Hr. Naumann angiebt, ausgezeichnet schöne, vollkommen ausgebildete Ikositetraëder, wahre Modelle, theils von weisser, wenig ins Grüne gehender Farbe, theils äusserlich bräunlich gefärbt, und nur die in den einzelnen Exemplaren vorkommenden feinen Risse und Sprünge sind an ihrer Oberfläche mit einem sehr dünnen Anfluge eines stark eisenhaltigen Thons bedeckt. Die Masse ist krystallinisch-körnig und porös, die Härte zwischen Apatit und Feldspath und das spec. Gewicht ihres gröblichen Pulvers beträgt 2,5616.

Zur Untersuchung wurden Bruchstücke eines fast ganz weissen Exemplars benutzt.

Vor dem Löthrohr verhält sich das Mineral wie Orthoklas; es ist sehr schwer schmelzbar, schwerer als gewöhnlicher Oligoklas; eine auffallende gelbliche Färbung der Flamme, wie es dieser zeigt, war nicht zu bemerken.

Säuren greifen das Mineral nur wenig an. Wird dasselbe unter Luftzutritt geglüht, so färben sich einzelne Bruchstückchen an der Oberfläche gelblich, das weisse Pulver nimmt dagegen eine graugelbliche Farbe an. Durch starkes Erhitzen verliert die Masse 1,217 p.C. an ihrem Gewicht von entweichender hygroskopischer Feuchtigkeit.

Die mehr oder weniger starke bräunliche Farbe, welche manche Exemplare der Krystalloide zeigen, so wie die ähnliche Färbung auf einzelnen ihrer Sprungflächen, beweisen, dass Eisenoxyd nur ungleichförmig eingemengt ist. Um dasselbe so viel als möglich zu entfernen, wurde das für die Ausführung der Analyse bestimmte Material als gröbliches Pulver mit sehr verdünnter Salzsäure kalt digerirt und dann nach weiterer Vorbereitung geschlämmt. Ein solches Pulver war blendend weiss, färbte sich bei dem Glühen unter Luftzutritt aber doch schwach gelblich und wurde dieser noch zurückgebliebene Theil des Eisens, welcher durch verdünnte Salzsäure nicht entfernt werden konnte, als zur Zusammensetzung des Minerals gehörend,

mit berechnet. Die Menge desselben ist zwar im Ganzen gering, auch enthielt die saure Auflösung, welche durch Digeriren des geschlämmten Pulvers mit Chlorwasserstoffsäure in einem verschlossenen Gefässe erhalten war, etwas Oxyd, indessen durch alle Mittel wurde die Gegenwart einer grösseren Menge von Ḟe angezeigt, wesshalb ich dieses mit in die Berechnung der Zusammensetzung des Silicats zog.

Da sich nach der Untersuchung von Rammelsberg Pseudomorphosen des Leucits aus einem älteren Eruptivgestein des Vesuvs als Umsetzungen der Leucitmasse in Nephelin und glasigen Feldspath erwiesen haben, so hoffte ich in den Krystalloiden von Oberwiesenthal ähnliche Verwandlungen zu finden.

Indessen selbst durch ein lange fortgesetztes Digeriren mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure wurde nur ein geringer Theil des geschlämmten Pulvers zerlegt. Der zersetzte Theil (A) betrug 5,967 p.C. und bei einem anderen Versuche 5,41 p.C.; der unzersetzte Theil (B) in dem ersten Falle mithin 94,033 p.C.

Das Resultat der Analyse berechtigt zu der Annahme, dass das Ganze von gleicher Zusammensetzung ist wie die zersetzten Antheile, indessen führe ich die bei den einzelnen Analysen erhaltenen Resultate hier mit auf:

	A.	B.	Ganzes.	Sauerstoff.	
Kieselsäure	3,80	56,66	60,46	30,37	
Thonerde	1,60	20,51	22,11	10,32	
Kali	0,47	13,06	13,53	2,29	3,33
Natron	Spuren	0,51	0,52	0,13	
Eisenoxydul	0,05	1,93	1,98	0,43	
Bittererde	0,04	1,88	1,22	0,48	
Ċa u. Ṁn	Spuren	—	—	—	
	5,96	94,55	99,82		

Das Sauerstoffverhältniss der ganzen Masse und ebenso das in A. und B. ist mithin wie 1:3,1:9,4 oder nahezu 1:3:9, also das eines Oligoklas, in welchem aber Ṅa fast ganz durch K̇ ersetzt ist und mit einem solchen stimmen auch die äusseren Merkmale des Gesteins vollständig überein.

Die Vermuthung des Herrn Prof. Naumann, dass mit der Bildung dieser Pseudomorphose ein Verlust an Bestand-

theilen der Leucitmasse ($\dot{K}\ddot{S}i + \ddot{\ddot{A}}l\ddot{S}i_3$), worauf die Porosität hindeute, stattgefunden habe, wird mithin durch die vorstehenden Angaben bestätigt, indem zugleich mit der Bildung des Oligoklas auch eine Zusammenziehung, also eine Zunahme des spec. Gewichts verbunden ist.

Bonn, den 28. Juli 1860.

XLV.
Amerikanische Mineralien.

Ueber eine Anzahl in Amerika vorkommender grösstentheils bekannter Mineralien theilt F. A. Genth chemische Analysen und anderweitige Notizen mit (Sillim. Amer. Journ. XXVIII. No. 83. p. 246).

Eisen. Unter der Bezeichnung eines werthvollen Nickelerzes erhielt der Verf. ein graulich-weises, krystallinisches Mineral, welches von hakigem Bruch, leicht zerreiblich und an einer Seite mit Eisen-, Magnesia- und Kalksilicat inkrustirt war. Es stammte von Knoxville in Tenessee. Dasselbe bestand aus:

Eisen	99,79
Nickel (Spur Co)	0,14
Magnesium	0,022
Calcium	0,121
Silicium	0,075
	100,148

Später schickte man ihm dieselbe Substanz aus dem nördlichen Alabama als ein Gold-Platin-Silber- und Kupfer-Erz. Auf geflissentliche Nachsuchung nach mehr davon wurde keine Antwort ertheilt.

Wismuth. Das schöne Mineral vom Pik von Sorato (Bolivia S. A.), dessen breite Blätter häufig mit Goldflittern zwischenlagert sind, besteht aus:

Wismuth	99,914
Tellur	0,042
Eisen	Spur

Barnhardtit. Dieses von Breithaupt Homichlin ge-

nannte Mineral scheint ein wichtiges Kupfererz für Nord-Carolina zu werden, wo es die Pionirmühlengrube enthält. Es ist ein Gemenge von Kupferkies, Kupferglanz und Barnhardtit mit 40 p.C. Kupfergehalt. Dieses Mineral ist das Resultat eines interessanten Zersetzungsprocesses, vermöge dessen aus 1 Aeq. Kupferkies das darin enthaltene Schwefeleisen oxydirt wurde und das dadurch frei gewordene Halbschwefelkupfer sich mit einem andern Aeq. Kupferkies verband — ein analoger Concentrationsprocess des Kupfers in einem ursprünglich ärmeren Erz wird hüttenmännisch in Agordo ausgeführt (s. dies. Journ. LVIII, 321).

Albit. Aus metamorphischen Schiefern der Grafsch. Calaveras (Californien), welche Kalkspath, Quarz, ein chloritisches Mineral und körnigen Albit enthalten und Gold neben goldhaltigem Schwefelkies führen, hat der Verf. Albitkrystalle blosgelegt, die durch Säuren von Kalkspath befreit wurden.

Eine dichte graulich-weisse Varietät aus der Grafsch. Montgomery, N.-C., hat Pöpplein analysirt. Sie ähnelt Petrosilex und gewissen Arten Jaspis.

Die Analysen ergaben:

	Calaveras.		Montgomery.
$\dddot{Si}$	68,39		60,29
$\dddot{Al}$	19,65	nach	19,66
$\dddot{Fe}$	0,41	Smiths	4,63
$\dot{Ca}$	0,47	Methode	1,83
$\dot{Na}$	10,97	10,53	9,90
$\dot{K}$	Spur	Spur	1,71
Glühverlust	0,21	—	1,20
	100,10	$\dot{Mg}$	0,23
			99,45

Darnach scheint der Albit von Montgomery schon in Zersetzung begriffen und diess zeigt sich am besten an den Stellen, wo Sprünge und Risse vorhanden sind. Hier findet sich dann bei fortgeschrittener Zersetzung ein Sahlband von neu entstandenem *Ripidolith*, bisweilen sind auch grössere Massen in Ripidolith verwandelt und dieser enthält dann zu Zeiten einen Kern von Albit.

Der Ripidolith bestand aus:

		Sauerstoffverhältniss.
$\dddot{Si}$	24,90	1,20
$\dddot{Al}$	21,77	1,08
$\dddot{Fe}$	4,60	
$\dot{Fe}$	24,21	1
$\dot{Mn}$	1,15	
$\dot{Mg}$	12,78	
$\dot{H}$	10,59	0,87

Formel: $3.(\dot{R}_4\dddot{Si}_3) + 10\dot{H}$ oder $\dot{R}_4\dddot{Si}_3 + 3\dot{H}$.
($\dddot{Al}$ und $\dddot{Fe} = \dddot{Si}$).

Pholerit. In den Kohlengruben von Schuylkill, Pa., findet sich ein Mineral, welches der Verf. trotz der Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung für Pholerit anspricht. Die Analysen gelblich-weisser Blätter von Tamaqua ergaben die Formel $\dddot{Al}_3\dddot{Si}_4 + 6\dot{H}$.

	Ursprüngl. Mineral.	Mit Salzsäure zuvor digerirt.		
	a.	b.	c.	Berechnet.
$\dddot{Si}$	46,93	46,98	46,81	47,06
$\dddot{Al}$	37,90	39,65	39,56	39,20
$\dddot{Fe}$	0,18	—	—	
$\dot{Ca}$	0,93	—	—	
$\dot{K}$	—	0,11	0,11	
$\dot{Na}$	—	0,06	0,06	
$\dot{H}$	13,98	13,69	13,91	13,71

a und b mittelst Soda, c mittelst Schwefelsäure aufgeschlossen.

Dieser Verbindung schliessen sich manche Varietäten des Kaolins an.

Scheelit findet sich in der Grfsch. Cabarras, Nord-Carol., gleichzeitig mit Kupfer- und Schwefelkies auf Quarz, ein Erz mit 2—3 Unzen fein Gold in 2000 Pfd. Er bildet nicht Krystalle, sondern körnige Massen von gelblich brauner Farbe und octaëdrischer Spaltbarkeit; enthält in *100 Th.:*

Wolframsäure	79,52
Kalkerde	19,31
Zinnoxyd	0,13
Kupferoxyd	0,08
Eisenoxyd	0,18
	99,22

In der Grafsch. Mecklenburgh, (Nord-Carol.), ist es von Schwerspath, Spatheisenstein, Kupferkies, Wolfram und dem nachfolgenden Mineral begleitet.

Der *rhombische wolframsaure Kalk* bildet kleine undeutliche Krystalle von gelblich-graulich-weisser Farbe, Glasglanz, auf frischem Bruch Halbdiamantglanz, die alle einen Kern von Wolfram enthalten. Der Verf. hält sie aber doch nicht für Pseudomorphosen, sondern glaubt vielmehr, dass die wolframsaure Kalkerde dimorph sei und in letzterem Fall also den Kern von Wolfram $\left(\begin{matrix}\dot{F}e\\ \dot{M}n\end{matrix}\right)\dddot{W}$, als isomorph mit $\dot{F}e$ und $\dot{M}n$ überkleide. Das Wolframmineral, welches diesen Kern bildet, besteht aus $4\dot{F}e\dddot{W} + \dot{M}n\dddot{W}$ und hat 7,496 spec. Gew. bei 25° C.

$\dddot{W}$	75,79
$\dot{F}e$	19,80
$\dot{M}n$	5,35
$\dot{C}a$	0,32
$\ddot{S}n$	Spur

Vorkommen des Goldes. Ueber diesen noch sehr unklaren Gegenstand der Geognosie theilt der Verf. folgende Betrachtungen mit.

Häufig findet man das Gold im Diorit, in geringen Mengen auch im Granit und Syenit, und Stufen aus Honduras, C. A., zeigen es ohne andere Beimengung im Diorit. Das vollständige Zersetzungsproduct des Diorits ist in der Regel ein rother thoniger Boden und dieser ist in Nord-Carolina die berühmte reiche Goldregion. Im Dioritdistrict der Grfsch. Cabarras N.-C. wurde das erste bedeutende Goldstück von 28 Pfd. Gewicht gefunden; aber auch der Diorit Sibiriens ist goldführend, wie das grosse Stück von 86 Pfd. bei Miask beweist.

Obgleich das im zersetzten Granit liegende Gold ab-

gerundet ist, so kann es diess doch nicht durch Transport im Wasser geworden sein, weil es in seinem ursprünglichen wiewohl zersetzten Muttergestein liegt und nicht vom Wasser fortgeschlämmt gewesen ist. Beobachtet man Höhlungen im Golde, so findet man auch scharfkantige Krystallecken. Diess führt den Verf. auf Ansichten über die Entstehung des Goldes. Er meint, dass alles auf nassem Wege niedergeschlagen sei und die Lösung fand statt durch Chlor, welches die Schwefelsäure (aus oxydirtem Schwefelkies) aus Chlornatrium (bei gleichzeitiger Anwesenheit des Mangansuperoxydes) entwickelte. Die Chlorgoldlösung, welche in den Spalten des zersetzten Diorits niederrieselte, wurde durch reducirende Agentien, am natürlichsten durch Eisenvitriol aus saurer Lösung niedergeschlagen. Es rührt daher alles Gold in den Adern aus dem nebenstehenden Gestein her. Ein Beleg dafür ist, dass je tiefer der Diorit zersetzt ist, um so tiefer findet man Goldadern. Noch mehr sprechen dafür die Goldlager in grossen Tiefen der metamorphischen Schiefer. Das reiche Goldlager von Goldhill, Grfsch. Rowan, N.C., ist 600 F. tief. Obwohl der grössere Theil des Goldes so alt als das Lager selbst ist, so gehen doch unzweifelhaft in solchen Lagern fortdauernde Processe der Lösung und Wiederauscheidung des Goldes vor sich; denn nur so erklärt sich die krystallinische Structur des Metalls. Einige Stufen beschreibt der Verf. als schlagende Beweise für das Gelöstgewesensein des Goldes.

In Whitehall, Spotsylvania, Va, überkleiden Rhomboëder und Skalenoëder von Gold den Tetradymit, welcher dasselbe niederschlug, wie directe Versuche lehren; daher finden sich auch Goldflittern zwischen den Lamellen des Tetradymits von Grfsch. Fluvanna, Va, und vom Pick von Sorato.

Die Spaltungsflächen des Magnetits in den metamorphischen Schiefern von Springfield, Grafsch. Carroll, Md., enthalten oft einen dünnen Goldüberzug und darunter ist Eisenoxydhydrat.

Die meisten goldhaltigen Schwefelkiese sind zu arm, *um mit Sicherheit* über die Verbindung, in welcher das

Gold da ist, entscheiden zu können. Da aber die Kiese selbst ihre Entstehung einem Reductionsprocess aus Eisenoxydulsalzen verdanken, so muss man das Gold als Metall vorhanden annehmen, denn ehe der Eisenvitriol selbst zu Schwefeleisen wurde, fällte er das Gold. Einige Exemplare goldführender Albits von Winters Ader, Grfsch. Calaveras in Californien, enthalten Krystalle von Schwefelkies, auf denen kleine Goldkrystalle sitzen.

XLVI.
Ueber die Fluozirkonate und die Formel der Zirkonerde.

Von

C. Marignac.

(Compt. rend. t. L, p. 952.)

Berzelius hat für die Zirkonerde die Formel Zr_2O_3 aufgestellt und ist zu dieser durch die Vergleichung der beiden Verbindungen geführt worden, welche das Fluozirkonium mit dem Fluorkalium bildet; ich habe mich aber überzeugt, dass das eine dieser beiden Salze nicht genau die von Berzelius angegebene Zusammensetzung hat; es stimmt ausserdem diese Formel wenig mit den Eigenschaften der Zirkonerde überein. Die von einigen anderen Chemikern angenommene Formel ZrO hat gar keinen Beweis für sich und stimmt mit den chemischen Eigenschaften der Zirkonerde noch wiel weniger.

Deville und Troost (s. dies. Journ. LXXIV, 201) haben dagegen gezeigt, dass dem Chlorzirkonium die Formel $ZrCl_2$ zu geben ist, wenn seine Dampfdichte mit dem allgemeinen Gesetz für Condensation der gasförmigen Verbindungen in Uebereinstimmung gebracht werden soll.

Die Zirkonerde wäre hiernach ein Bioxyd, der Titansäure, Zinnsäure und Kieselsäure entsprechend, eine Vor-

aussetzung, welche mehr als jede andere von den chemischen Eigenschaften der Zirkonerde bestätigt wird. In seinen ersten Untersuchungen über das Zirkonium giebt Berzelius an, dass dasselbe an die Seite des Siliciums zu stellen sei, hat es aber von diesem dennoch getrennt, wohl nur um der auch heute noch üblichen Eintheilung der Elemente in metallische und nichtmetallische zu folgen. Es hat sich ausserdem bei Analysen der Zirkonerde und der Titansäure gezeigt, dass es bis jetzt noch keine geeignete Methode zur Trennung der so oft zusammen vorkommenden Körper giebt.

Ich glaube daher, dass eine vollständigere Untersuchung der Fluozirkonate, ähnlich der, welche ich über die Fluosilicate, Fluotitanate und Fluostannate (s. dies. Journ. LXXIV, 161) veröffentlichte, Licht über diese Streitfragen verbreiten werde.

Was zunächst die Darstellung dieser Salze aus Zirkon betrifft, so fand ich, dass das Fluorwasserstoff-Fluorkalium selbst grob gepulverten Zirkon in der Rothglühhitze sehr gut zersetzt. Man erhält ein Gemenge von Fluosilicat und Fluozirkonat des Kalis, aus welchem das letztere sehr leicht rein darzustellen ist.

Das Fluozirkonium bildet mit den meisten Fluormetallen lösliche und krystallisirbare Doppelsalze; seine Rolle als Säure scheint jedoch weniger hervorzutreten als bei den Fluorüren des Siliciums, Titans und Zinns.

Alle Fluozirkonate, ausser denen des Kaliums und Natriums, zersetzen sich ziemlich leicht bei längerem Glühen an der Luft, wobei das Fluor als Fluorwasserstoffsäure (durch Mitwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit) entweicht. Die Constitution dieser Doppelsalze scheint mir ausser allem Zweifel zu setzen, dass man im Fluozirkonium 2 Aeq. Fluor annehmen muss. Denn man findet zwischen dem Fluor des basischen Fluorürs und dem des Fluozirkoniums folgende Verhältnisse:

1 : 4 oder 1 : 4
1 : 2 „ 2 : 4
3 : 4 „ 3 : 4
1 : 1 „ 4 : 4

Nach dieser regelmässigen Reihe kann man nicht wohl 3 Aeq. Fluor im Fluozirkonium annehmen.

Von diesen 4 Typen ist der zweite der gewöhnlichste; ein Salz der Art ist das beständigste und fast das einzige, welches in Wasser wieder gelöst und umkrystallisirt werden kann; dieser Typus ist demnach der eines normalen Fluozirkonats MF, ZrF_2.

Das Natriumfluozirkonat, vollkommen krystallisirend, ist das einzige, welches nicht in eine dieser einfachen Typen passt; man findet darin das Verhältniss 5 : 8, welches zu der Formel führt:

$$5NaF + 4ZrF_2.$$

Aber auch diese ungewöhnliche Zusammensetzung schliesst die alte Formel der Zirkonerde aus, denn sie würde die noch viel zusammengesetztere Formel $15NaF + 8Zr_2F_3$ erfordern.

Nach der Constitution dieser Salze könnte man hoffen zahlreiche Beispiele von Isomorphismus zwischen diesen und der so gut charakterisirten Gruppe der Fluosilicate, Fluotitanate und Fluostannate zu finden; dieser Isomorphismus ist jedoch nicht gewöhnlich. Ich habe ihn nur beim Zink- und Nickelfluozirkonat beobachtet. Diese zwei Salze enthalten 6 Aeq. Krystallisationswasser, bilden sechsseitige Prismen mit rhomboëdrischen Endflächen, und sind unmöglich zu unterscheiden von den Krystallen der Fluosilicate, Fluotitanate und Fluostannate derselben Metalle. Ich glaube aber, dass ein so absoluter Isomorphismus nicht als zufällig betrachtet werden kann, und dass diese Uebereinstimmung, verbunden mit den aus der Constitution der Fluozirkonate gezogenen Schlüssen, nicht gestattet, die Zirkonerde von der Kieselsäure, Titansäure und Zinnsäure zu trennen.

Ich habe die folgenden (in isomorphe Gruppen getheilten) Fluozirkonate chemisch und krystallographisch bestimmen können und werde erst später sie näher beschreiben.

KF, ZrF_2 / NH_4F, ZrF_2 } gerade rhombische Prismen.	$ZnF, ZrF_2 + 6HO$ / $NiF, ZrF_2 + 6HO$ } Rhomboëder.
$3KF, 2ZrF_2$ / $3NH_4F, 2ZrF_2$ } reguläre Octaëder.	$KF, NiF, 2ZrF_2 + 8HO$ schiefes rhombisches Prisma.
$KF, 2ZrF_2 + 2HO$ schiefes rhombisches Prisma.	$2MnF, ZrF_2 + 6HO$ / $2CdF, ZrF_2 + 6HO$ } Id.
$5NaF, 4ZrF_2$. Id.	$2ZnF, ZrF_2 + 12HO$ / $2NiF, ZrF_2 + 12HO$ / $2CuF, 2ZrF_2 + 12HO$ } Id.
$MgF, ZrF_2 + 5HO$ / $MnF, ZrF_2 + 5HO$ } Id.	$3CuF, 2ZrF_2 + 16HO$. Id.

XLVII.

Ueber Stickstoffselen.

Wenn Selenchlorür, $SeCl_2$, in einem mit Eis und Kochsalz gekühlten Gefäss mit verdünntem Ammoniakgas behandelt wird, so tritt nach Dr. Espenschied (Ann. der Chem. u. Pharm. CXIII, 101) eine ruhige Zersetzung ein. Es ist aber nöthig, dass die Abkühlung stark und das Ammoniak trocken und gehörig durch Luft oder Wasserstoffgas verdünnt sei, sonst entstehen sehr heftige Explosionen. Das Selenchlorür wird anfangs grün, zuletzt braun, aber nie vollständig zersetzt, und die Masse zu zerreiben und wiederholt mit Ammoniak zu behandeln ist wegen der alsdann eintretenden Explosionen nicht thunlich.

Die erhaltene Masse, in Wasser gegossen, setzt sich als ziegelrothes Pulver zu Boden, während im Wasser selenige Säure sich löst. Getrocknet über Schwefelsäure explodirt die rothe Masse durch Schlag, Reiben oder Erhitzen mit heftigem Knall und rothem Rauch. Bei 40—50° sintert sie zusammen und wird schwarz. Sie ist ein Gemenge, denn durch Schwefelkohlenstoff oder besser Cyankalium lässt sich Selen ausziehen und dann bleibt Stickstoffselen als orangegelbes Pulver zurück. Dieses ändert bei 150° seine Farbe nicht und ist so explosiv, dass der leiseste Druck es zum Detoniren bringt, aber Wärme

erst bei 200°. Eben so explodirt es in trocknem Chlorgas, Chlorwasserstoffgas und selbst bei unvollständigem Benetzen mit concentrirter Salzsäure.

Durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure wird es in Ammoniak, selenige Säure und Selen zersetzt, eben so durch Salpetersäure. Mit starker Kalilauge bildet es Ammoniak, Selenkalium und selenigsaures Salz. In unterchlorigsaurem Natron löst es sich zu selensaurem Salz unter Stickstoffentwickelung. Mit Wasser verwandelt es sich bei 150—160° in Ammoniak, selenige Säure und Selen.

Die quantitative Analyse hat keine übereinstimmenden Resultate für die Zusammensetzung dieser Verbindung geliefert. Die erhaltenen Zahlen als Mittelwerth

Selen	83,69
Stickstoff	16,33

sprechen für die Formel NSe_2. Aber das oben angeführte Verhalten gegen verdünnte Säuren, ferner die Quantität des bei der Zersetzung mittelst Wasser sich abscheidenden Selens endlich das Auftreten von Selenwasserstoff bei der Explosion sind deutliche Fingerzeige, dass die Verbindung auch Wasserstoff enthält. Diess angenommen, so würde die wahrscheinlichste Formel des Stickstoffselens $N_3HSe_6 = NHSe_2 + 2.NSe_2$ sein, die 84,57 p.C. Selen, 15,07 Stickstoff und 0,36 Wasserstoff verlangt.

Tellurchlorür-Ammoniak.

Eine der eben erwähnten Selenverbindung analoge Tellurverbindung darzustellen hat Espenschied vergeblich versucht. Das Tellurchlorür, $TeCl_2$, absorbirt ruhig auch ohne Abkühlung das Ammoniak, schwillt auf und verwandelt sich in eine grüngelbe luftbeständige Masse, die mit Wasser in tellurige Säure und Salmiak zerfällt, erhitzt Tellur, Salmiak, Salzsäuregas und Stickstoff giebt und aus $FeCl_2 + 2.NH_3$ besteht, in 100 Th.:

		Berechnet.
Tellur	37,80	38,27
Chlor	41,61	41,88
Ammoniak	20,59	19,85

XLVIII.
Ueber das Verhalten des metallischen Zinks zu einer Lösung von Eisenvitriol.

Von
F. Muck.

Von einem Farbenfabrikanten veranlasst, eine in „Schmidt's Farbenlaboratorium" unter den „künstlichen Bereitungsarten des Ockers" aufgeführte Vorschrift zu prüfen, setzte ich eine mässig concentrirte Lösung von Eisenvitriol mit blankem Zinkblech bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftzutritt in Berührung.

Nach einigen Wochen hatte sich unter stetiger Wasserstoffentwickelung am Boden des zum Versuch dienenden Kolbens ein ockergelber Schlamm abgesetzt, welcher nach vollständigem Auswaschen (bis das Waschwasser weder auf Schwefelsäure noch auf Eisen mehr reagirte) bei 100° getrocknet folgende Zusammensetzung in 100 Th. zeigte:

Eisenoxyd	73,508
Schwefelsäure	5,940
Wasser	18,013
Zinkoxyd	3,606
	101,067

Bringt man das Zinkoxyd in Abzug, sowie diejenige Menge Schwefelsäure (0,907), die nach Repartirung des Eisenoxyds auf das Wasser zu $Fe_2O_3,3HO$, und der Schwefelsäure auf den Rest Eisenoxyd zu $2Fe_2O_3,SO_3$ bleibt, so ergiebt sich nachstehende procentische Zusammensetzung:

Eisenoxyd	76,130
Wasser	18,656
Schwefelsäure	5,214
	100,000

welche sehr nahe der Formel $4(2Fe_2O_3,SO_3)+21(Fe_2O_3,3HO)$ entspricht.

		Berechnet.
29 Eisenoxyd	29000,0	76,140
63 Wasser	7087,5	18,610
4 Schwefelsäure	2000,0	5,250
	38087,5	100,000

Diese nahe Uebereinstimmung lässt den Körper kaum als ein Gemenge von $Fe_2O_3, 3HO$ und $2Fe_2O_3, SO_3$ ansehen.

J. Löwe's Mittheilung (dies. Journ. LXXIX, 428) „über das Verhalten des metallischen Zinks zu einer Lösung von Alaun“ veranlasste mich zur Mittheilung dieses schon vor längerer Zeit erhaltenen Resultates. Löwe erhielt die Verbindung $5(Al_2O_3, SO_3) + 3(Al_2O_3 + 3HO) + 16$ aq. auf demselben Wege, setzte indess das Zink mit Platin in Berührung, und hat die unter dem Exsiccator getrocknete Verbindung analysirt.

Ich behalte mir weitere Untersuchungen darüber vor, ob nach dem von Löwe befolgten Verfahren das analoge basisch-schwefelsaure Eisenoxydsalz, $5(Fe_2O_3SO_3) + 3(Fe_2O_3 + 3HO) + 16$ aq., erhalten werden kann.

Löwe erhielt beim Kochen einer Alaunlösung mit dem mit Platin in Berührung stehenden Zink einen zinkhaltigen Niederschlag von anderen Eigenschaften (Schwerlöslichkeit in verdünnter wie concentrirter Salzsäure)*). Diese Verschiedenheit glaubt Löwe einem sehr möglichen Gehalt von viertel-schwefelsaurem Zinkoxyd zuschreiben zu dürfen. Die Bildung letzterer Verbindung halte ich für sehr wahrscheinlich; die in dem von mir analysirten Körper enthaltene Menge Zinkoxyd, = 3,606, und der oben erwähnte Ueberschuss von 0,907 Schwefelsäure entspricht auch sehr nahe der Formel $4ZnO, SO_3$.

		Berechnet.	Gefunden.
$4ZnO$	2026,36	80,240	79,902
$1SO_3$	500,00	19,760	20,098
	2526,36	100,000	100,000

Möglicherweise kann der Umstand die Bildung des Zinksalzes veranlasst haben, dass die warm bereitete Eisenvitriollösung, die ich anwandte, noch nicht völlig erkaltet war, als ich sie mit dem Zink in Berührung brachte.

*) Die von mir analysirte Eisenverbindung war leichtlöslich in Salzsäure.

XLIX.
Ueber den Werth verschiedener Salze, welche verbrennliche Zeuge unverbrennlich machen.

Durch eine ansehnliche Menge Versuche, welche F. Versmann und A. Oppenheim angestellt und der brittischen Naturforscherversammlung in Aberdeen (15. Sptbr, 1859) mitgetheilt haben, sind die beiden Experimentatoren zu dem Resultat gelangt, dass nur zwei Salze dem Zweck Zeuge unverbrennlich zu machen, vorzüglich gut entsprechen, — diese sind *schwefelsaures Ammoniak* und *wolframsaures Natron* —, dass aber auch ausserdem wohl phosphorsaures Ammoniak und dessen Gemisch mit Salmiak (Thouret) Anwendung finden können.

In ihrer Mittheilung geben die Verf. eine kritische Beleuchtung der bisher von Anderen vorgeschlagenen Präparate und der von ihnen ohne Erfolg geprüften Substanzen, die wir kürzlich andeuten wollen.

Schon im Jahre 1735 erhielt Obadiah Wild ein Patent auf die Anwendung eines Gemenges von Alaun, Borax und Vitriol, um Papierbrei für Patronen der Marine damit zu imprägniren. Im Jahre 1821 scheint der Belgier de Hemptine die ersten ausgedehnten Versuche mit einer ähnlichen Mischung und mit vielen anderen Substanzen angestellt zu haben. Gleichzeitig versuchten Brugnatelli das kieselsaure Kali, Hermbstädt den Eisenvitriol und Delisle eine ungenannte Composition anzuwenden, während Gay-Lussac (*Ann. de Chim. et de Phys. XVIII*, 211) einige Chloride, Phosphate, Borate und Tartrate mit mehr oder weniger Erfolg anwandte, ohne jedoch die Schwierigkeiten bei dem praktischen Gebrauch im Grossen zu berücksichtigen. Etwas später empfahl Prater die kohlensauren Salze des Kali und Natron, Fuchs das Wasserglas, Andere den Gyps, und von vielen Anderen wurden zu der Zeit Patente auf die verschiedensten Mischungen genommen.

Von den bisher vorgeschlagenen Mitteln haben die Verf. die meisten geprüft, die nur irgend eine fabrikmässige Anwendung in Aussicht stellten und ausserdem eine Anzahl andere, so dass die Versuchsreihen 40 verschiedene Salzlösungen umfassten. Sie prüften, wie concentrirt eine Lösung für ihren Zweck sein müsse, nicht wie viel ein gewisses Zeug von verschiedenen Salzen an Gewicht aufnimmt, und bestimmten die Aufnahme, indem sie die Zeuge vom Ueberschuss der Lösung durch Pressen, nicht durch Ausringen, befreiten. Der zu den Versuchen dienende Muslin war frei von Stärke und anderen Steifungsmitteln und wog in 12 Quadr.-Z. 33,4 Grains. Diejenigen Salze aber, die aus besonderen Gründen technische Anwendbarkeit verhiessen, wurden im grossen Maassstabe in den Appreturwerken von Muslinmanufacturen oder Wäschereien (*laundries*) geprobt, deren Verfahren hauptsächlich darin verschieden ist, dass der Muslin ohne Hitze appretirt wird, während in den Wäschereien die Anwendung heissen Eisens nicht umgangen werden kann. Keins der bisher vorgeschlagenen Salze konnte Eingang gewinnen, weil es nicht das Eisen glatt über das Zeug gehen liess und zuweilen sogar durch die dabei erforderliche Wärme das Zeug zerstörte.

Die *Chloride von Kalium und Natrium* sind selbst in concentrirten Lösungen unwirksam, wie schon lange bekannt. Das *Cyankalium* ist schon in 10procentiger Lösung recht brauchbar, kann aber wegen seiner Giftigkeit und seines hohen Preises nicht Anwendung finden. — Die *kohlensauren Salze des Kalis und Natrons* sind ebenfalls in 10procentiger Lösung ganz wirksam, aber nicht gut anwendbar, weil das eine deliquescirt, das andere efflorescirt. Das *Natronbicarbonat* würde noch besser sein, da es schon in 6procentiger Lösung hinreichend wirkt, aber die Hälfte der Kohlensäure geht zu schnell in der Hitze weg und dann entzündet sich doch das Zeug.

Borax, das ältest empfohlene Mittel, thut nur in 25procentiger Lösung Dienste, aber es ist unanwendbar, sobald das Zeug erwärmt wird; weil die Borsäure äusserst zerstörend auf Zeuge wirkt.

Natronhydrat schützt schon in 8procentiger Lösung und die rückständige Kohle schmilzt nicht.

Neutrales Natronsulfat ist durchaus unwirksam, dagegen wirkt das *Bisulfat* in 20procentiger Lösung und das *Sulfit* in 25procentiger, aber diese beiden Salze sind den Zeugen schädlich.

Phosphorsaures Natron ist zwar ein Schutzmittel, aber nur in concentrirter Lösung und dann wird das Zeug völlig hart.

Kieselsaures Natron, von Fuchs empfohlen, ist schon anderwärts nicht zweckentsprechend für Holz und Papier gefunden worden. Die Verf. beobachteten, dass eine Lö- die 15,5 p.C. $\dot{Na}_2\dddot{Si}_7$ und 2,5 p.C. $\dot{Na}\dot{H}$ enthielt, die Zeuge sehr angreift, abgesehen davon, dass die Waare schlechtes Ansehen bekommt.

Zinnsaures Natron schützt zwar, greift aber das Zeug zu sehr an.

Unter den *Ammoniaksalzen* sind das *kohlensaure* wegen seiner Flüchtigkeit, das *oxalsaure* wegen seiner Verbrennungsbeförderung unanwendbar.

Das *zweifach-borsaure* ist ein gutes Schutzmittel schon in 5procentiger Lösung, aber es wird leicht saurer und greift dann die Zeuge heftig an. Das *schwefligsaure* ist deliquescirend, obwohl schon in 10procentiger Lösung deckend. *Chlorammonium* schützt nur in wenigstens 25procentiger Lösung und diese macht die Zeuge steif.

Sehr gut brauchbar ist das seit 1857 für Thouret patentirte Gemisch aus 3 Th. Salmiak und 2 Th. phosphorsaurem Ammoniak; aber obgleich es wohlfeiler als das letztere Salz allein ist, welches für sich allein ein gutes Schutzmittel bildet, so ist es doch noch theurer als das schwefelsaure Ammoniak, desshalb ist letzteres das beste Mittel von allen. Die Mischung des Ammoniakphosphats mit Stärke, welche Maugham 1856 sich patentiren liess, ist unzweckmässig, weil in dem dicken Brei das Salz ungleichmässig vertheilt wird.

Das Gemisch von Borax und schwefelsaurem Ammoniak, welches Chevalier prüfte, erwies sich den Zeugen schädlich, nicht blos bei 100°, sondern sogar schon in der

Sommerwärme, offenbar weil durch Umsetzung borsaures Ammoniak entsteht.

Das schwefelsaure Ammoniak, von dem Chevalier glaubte, es werde durch Ammoniakverlust auf das Zeug angreifend wirken, kann durch ein wenig kohlensaures Ammoniak ganz indifferent gemacht werden. Die Verf. haben solche Zeuge, die selbst durch die Eisenwalzen gegangen sind, seit 6 Monaten unverändert gefunden.

Von anderen Salzen sind geprüft Chlorbaryum (deckt in 50procentiger Lösung), Chlorcalcium (schützt in 10procentiger Lösung), Kalkphosphat (zerstört das Zeug), Magnesiasulfat (deckt in 50proc. L.), neutrales Thonerdesulfat (in 7,7proc. L.), Kalialaun (in 33proc. L.), Ammoniakalaun (in 25proc. L.), Eisenvitriol (in 53proc. L.), Kupfervitriol (in 18proc. L.), Zinkvitriol (in 20proc. L.), Chlorzink (in 8proc. L.), Zinnchlorür, Zinnchlorid und Zinnchlorür-Salmiak, auch Pinksalz schützen, aber greifen das Zeug an. Alle diese Salze sind aus begreiflichen Gründen nicht anwendbar, wenn man ihre Eigenschaften, ihren Preis und anderes erwägt. Andere Körper, die durch Niederschlag in den Zeugen hervorgebracht werden, wie Barytsulfat, phosphorsaure Thonerde, Silicate der alkalischen oder eigentlichen Erden, Antimonoxychlorid, bor- und phosphorsaures Zinnoxydul, die Zinnoxyde (für Segeltuche) geben zwar gute Resultate, aber theils widerstehen sie nicht Waschungen mit Wasser oder Seife, theils färben sie die Zeuge, theils machen sie dieselben zu schwer.

Zur Imprägnation leichter Zeuge, die bei der Appretur auch die heisse Eisenwalze passiren sollen, eignet sich am besten wolframsaures Natron; schwefelsaures Ammoniak auch dann, wenn nicht gerade heisses *Eisenmetall* in Berührung mit dem Zeug kommt, sonst bilden sich braune Flecken.

Das schwefelsaure Ammoniak wird in 10procentiger Lösung angewendet und die eingetauchten Zeuge in dem Hydroextractor getrocknet. Auch bedruckte Zeuge hielten die Farbe gut, nur die Krappurpure vertragen die Wärme nicht. Die Appretur blieb untadelhaft, während Ammoniak-

phosphat das Zeug nach der Appretur nicht durchsichtig genug erscheinen lässt.

Wolframsaures Natron wendet man in Lösung von 28° Tw. an, und mischt dazu 3 p.C. phosphorsaures Natron, damit nicht ein zweifach-saures wolframsaures Salz auskrystallisire.

L.
Notizen.

1) *Ueber die Wirkung des Lichts, wodurch gewisse Substanzen fähig werden in ihrer wässrigen Lösung Gold- und Silbersalze zu reduciren.*

Von Nièpce de Saint-Victor.

(Compt. rend. t. XLIX, p. 815.)

Die nachfolgenden Versuche sind eine Fortsetzung derjenigen, welche ich mit Substanzen im trocknen Zustande gemacht habe (s. dies. Journ. LXXIV, 233, LXXVI, 396 und LXXX, 177), und folgen aus der Beobachtung Draper's, dass oxalsaures Eisenoxyd in Lösung dem Licht ausgesetzt ein Gas entwickelt und die Eigenschaft annimmt, Goldsalze metallisch zu fällen, was bekanntlich von Draper in der Photomerie angewendet worden ist, indem er die Menge des reducirten Goldes bestimmt.

Man weiss, dass nächst der Gallussäure die Oxalsäure am leichtesten die Goldsalze reducirt, wenn man aber eine Oxalsäurelösung bestrahlen lässt, so reducirt sie das Goldchlorid viel rascher. Dasselbe gilt von allen organischen Säuren, sie reduciren nach der Bestrahlung in verschiedenen Graden die Goldsalze und selbst die nicht durch das Licht veränderten Silbersalze.

Ich liess auch Lösungen von salpetersaurem Uranoxyd und einer neutralen organischen Substanz jede für sich bestrahlen; erstere reducirt alsdann nur nach Neutralisation mit Ammoniak oder gelbem Uranoxyd die Gold-

chloridlösung (wenigstens bei gleicher Dauer der Bestrahlung). Wenn die organische Substanz unter diesen Umständen keine Reduction gab, so kann diess vielleicht daher rühren, dass sie zu kurze Zeit bestrahlt war, denn es ist gewiss, dass Stärke und Gummi durch den alleinigen Einfluss des Lichts zum Theil in Glykose umgewandelt werden können, wie Corvisart und ich gefunden haben (s. dies. Journ. LXXX, 177).

Wenn man eine Mischung von Uransalz und neutraler organischer Substanz in Lösung in einem gefüllten und luftdicht verschlossenen Gefässe bestrahlen lässt, so reducirt diese Flüssigkeit Goldchlorid und salpetersaures Silberoxyd nach sehr kurzer Zeit der Bestrahlung. Die Reduction wird in dem Maasse stärker als man die Insolation verlängert, sie hat das Maximum erreicht in dem Augenblick wo die Flüssigkeit sogleich beim Zusammengiessen mit der Silberlösung schwarz wird. Wenn man nun noch ferner bestrahlen lässt, so wird die Flüssigkeit grau, sobald man Silberlösung zufügt, dann verliert sie mehr und mehr ihr Reductionsvermögen für Silberlösung und endlich verschwindet es gänzlich.

Wenn man aber die Flüssigkeit der Wirkung des Lichts entzieht, sobald sie ein Maximum der Reductionsfähigkeit für Silbersalze erhalten hat, so verliert sie diese Activität in weniger als 5 Minuten, wenn sie an der freien Luft geschüttelt wird, oder längere Zeit in derselben ruhig steht oder gekocht wird, während die Flüssigkeit in hermetisch verschlossenen Gefässen ihre Activität behält.

Die Lösung des Uranazotats und der organischen Substanz färbt sich unter dem Einfluss des Lichts und zwar grün wenn die Lösung sauer, violett wenn sie fast neutral ist.

Bei längerem Stehen an der Luft trübt sie sich, wird opalescirend, die Trübung vermehrt sich, endlich bildet sich ein Niederschlag, in diesem Zustande reducirt sie salpetersaures Silberoxyd nicht mehr, wohl aber noch Goldchlorid.

Schüttelt man die Flüssigkeit, in welcher ein Niederschlag entstanden ist, so löst sich dieser vollständig in

weniger als 5 Minuten, er löst sich auch bei längerer Ruhe.

Ein Niederschlag entsteht in der Flüssigkeit um so rascher, je weniger sauer sie ist; er löst sich sehr leicht in angesäuertem Wasser. Ich werde ihn später untersuchen.

Schliesslich erwähne ich noch der Einwirkung des Lichtes auf Wein und Branntwein.

Wenn man Wein in einer weissen Glasflasche, die vollkommen gefüllt und luftdicht verschlossen ist, bestrahlen lässt, so enthält dieser nach 2 oder 3 Tagen mehr Zucker, als wenn er bei derselben Temperatur in der Dunkelheit aufbewahrt worden war.

Auf gewisse Weine ist die Wirkung des Lichts sehr günstig, sie können dadurch bei genügender aber nicht zu langer Einwirkung die Qualität alter Weine annehmen, während sie ausserdem einen unangenehmen Nachgeschmack erhalten.

---

2) *Ueber die Assimilation des Kohlenstoffs durch die Blätter der Pflanzen.*

B. Corenwinder hat über diesen Gegenstand Versuche gemacht, die ihn zu den folgenden Schlüssen geführt haben (*Compt. rend. t. XLVII, p.* 483).

1) Die Pflanzen hauchen im Dunkeln fast alle, in ihrer Jugend, eine kleine Quantität Kohlensäure aus.

2) Am häufigsten hört diese Exhalation in der Entwickelungsperiode auf.

3) Eine Anzahl von Pflanzen besitzt jedoch die Fähigkeit, Kohlensäure im Dunkeln während der ganzen Dauer der Existenz auszuhauchen.

4) Im Sonnenlichte absorbiren und zersetzen die Pflanzen die Kohlensäure durch ihre Blattorgane mit mehr Activität, als wenn sie nur dem Tageslicht ausgesetzt sind. Wenn man die Menge des Kohlenstoffs, welche sie auf *solche Weise assimiliren*, mit der vergleicht, welche in

ihre Constitution eintritt, so ist man genöthigt anzunehmen, dass die Pflanzen, unter dem Einfluss der Sonnenstrahlen, einen grossen Theil des zu ihrer Entwickelung nöthigen Kohlenstoffs aus der Atmosphäre entnehmen.

5) Die Menge der Kohlensäure, welche während eines Tages in der Sonne durch die Blätter zersetzt wird, ist viel bedeutender als die, welche sie während der Nacht aushauchen. Es genügt oft eine Bestrahlung der Pflanze während 30 Minuten, um das wieder aufzunehmen, was sie in der Dunkelheit verloren hat.

---

3) *Entstehung der Alkohole aus Aldehyden.*

Wie das Bittermandelöl durch Alkali in Benzalkohol und benzoësaures Kali zerlegt wird, so hat auch Fittig durch Kalkerde das Valeral in Fuselöl und valeriansauren Kalk zerlegt (Ann. Chem. u. Pharm. CXIV, 66).

Als die breiartige Masse, die aus Aetzkalk und Valeraldehyd angemacht war, nach vorläufiger Digestion im Wasserbade destillirt wurde, ging ein gelbliches Oel über, während im Rückstand valeriansaurer Kalk blieb. Das Destillat gab bei der Fractionirung zwischen 130—135° Fuselöl, welches durchaus keine Verunreinigung des angewandten Valerals war, und zwischen 160 und 185° zwei Flüssigkeiten, von denen die eine, $C_{14}H_{14}O_2$, bei 160—165°, die andere, $C_{12}H_{12}O_2$, bei 180—185° überging. Beide riechen angenehm, verbinden sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien und liefern durch Oxydation mit chromsaurem Kali keine flüchtige Säure. Mit Phosphorchlorid geben sie Chloride, von denen das $C_{14}H_{14}Cl_2$ die Eigenschaften des Oenanthylenchlorürs besitzt.

Der Verf. hält diese Verbindungen für Glykoläther, analog dem Aethylenoxyd, welche die Abnormität zeigen, dass mit Zunahme von C_2H_2 der Siedepunkt sich erniedrigt.

Die Ausbeute an Fuselöl bei diesem Zersetzungsprocess ist nur unbedeutend.

---

4) *Bildung des Oxamids aus Cyan.*

Wasser, welches mit Cyangas gesättigt ist, verhält sich bei Zusatz von Aldehyd ganz anders als ohne diesen Zusatz. Liebig (Ann. der Chem. u. Pharm. CXIII, 246) beobachtete, dass die mit Aldehyd versetzte Lösung wasserhell bleibt und allmählich Krusten von Oxamid absetzt, die sich stets von Neuem bilden, sobald wiederholt Cyangas eingeleitet wird. Das Filtrat vom Oxamid gab bei der Destillation das Aldehyd nur schwierig ab, was auf eine Verbindung desselben mit dem Oxamid hinzudeuten scheint. Während des Kochens schied sich fein krystallisirtes Oxamid in anderer Form als wie gewöhnlich ab, und das überdestillirte Aldehyd schien theilweis verändert. Es roch etwas nach Acroleïn und gab ausser den Krystallen bei Zusatz von Aether und Ammoniak eine schwere syrupsartige Flüssigkeit.

Aus der vom Oxamid abfiltrirten Flüssigkeit erhielt man ein wenig oxalsaures Ammoniak und drei nicht näher untersuchte Substanzen, von denen die eine in Alkohol löslich, die beiden anderen darin unlöslich sind.

---

5) *Derivate des Acetons. Paraceton. Pinakolin.*

Auf Grund von Städeler's Angriff gegen die Constitution des sogenannten Paracetons (s. dies. Journ. LXXVIII, 162) hat R. Fittig neue Versuche angestellt (Ann. der Chem. u. Pharm. CXIV, 54), welche seine früheren Analysen (s. dies. Journ. LXXVII, 366) entweder bestätigen oder verbessern sollten. Er gelangte dadurch zu demselben Resultat wie zuvor, und weil bei der Formel $C_{12}H_{24}O_{16}$ nicht wohl durch Elementaranalyse entschieden werden konnte, ob sie nicht vielmehr, wie Städeler behauptet, in $C_{12}H_{26}O_{16}$ umzuändern sei, so versuchte der Verf. eine Entwässerung der Krystalle, indem er sie mit wasserfreiem Aether und Chlorcalcium behandelte. Indess der Aether enthielt nichts in Lösung, die Substanz hatte sich *mit Chlorcalcium* verbunden.

Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösten die Krystalle und die Lösung trübte sich in der Wärme, ein gelbliches Oel abscheidend. Dieses mit Wasserdämpfen destillirt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt hatte die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_2$, war farblos, von Pfeffermünzgeruch, 0,7999 spec. Gew. bei 16° C. und kochte bei 105°. Mit Wasser mischt und verbindet es sich in allen Verhältnissen.

Da diese Substanz die Zusammensetzung von Städeler's wasserfreiem Pinakon besitzt, so hat der Verf. dasselbe *Pinakolin* genannt; denn wegen Abweichung des Siedepunktes und der Nichtverbindbarkeit mit Wasser hält er das Oel nicht für die wasserleere Verbindung des Pinakons. Das dicke farblose Oel, welches Städeler bei 140° erhalten, ist Fittig nicht geneigt für die wasserfreie Verbindung zu halten, da er beobachtet hat, dass die nicht viel über ihren Schmelzpunkt erhitzten Krystalle wochenlang flüssig bleiben, ehe sie wieder erstarren.

Durch Behandlung der geschmolzenen Krystalle bei 60° mit Chlor entsteht ebenfalls wesentlich nichts anderes als jenes Oel, $C_{12}H_{12}O_2$, welches sich bei stärkerem Erhitzen aus der homogenen klaren Flüssigkeit abscheidet. Es scheint, als ob sich die Krystalle vollständig in das Pinakolin umwandelten.

Abgekühltes Pinakolin wird durch Chlor im diffusen Licht in ein dickes gelbes Oel verwandelt, welches nach einiger Zeit zu langen farblosen Krystallen, *Bichlorpinakolin*, $C_{12}H_{10}Cl_2O_2$, erstarrt. Diese riechen äusserst angreifend, schmelzen bei 51° zu einer Flüssigkeit von 178° Siedepunkt, lösen sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem ein wenig, in Aether und absolutem Alkohol leicht. Durch concentrirte Kalilauge werden sie anscheinend nicht zersetzt, aber durch concentrirte Salpetersäure. Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sie sich nicht.

6) *Alanin aus Milchsäure.*

In Erwägung, dass das Alanin als Amidpropionsäure und die Milchsäure als Oxypropionsäure anzusehen sind, hat Kolbe (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 220) die Rückbildung des Alanins aus der Milchsäure versucht. Sie gelingt leicht auf folgende Art:

Man destillirt trocknen milchsauren Kalk und gewinnt dadurch Chlorpropioxylchlorid, welches bei Zusatz von absolutem Alkohol in den Aether der Chlorpropionsäure übergeht. Wird dieser Aether in zugeschmolzener Röhre mit sehr concentrirtem wässrigen Ammoniak einige Zeit bei 100° erhalten, und die resultirende klare Flüssigkeit stark eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft, so zieht heisser Aether-Weingeist aus dem trocknen Rückstand nebst ein wenig Salmiak Alanin aus.

Man zersetzt, nachdem das Filtrat mit Wasser bis zur Verjagung des Aethers und Weingeists gekocht ist, den Salmiak durch frisch gefälltes Bleioxydhydrat, wodurch alles Chlor als basisches Chlorblei sich abscheidet, befreit das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei und lässt unter dem Exsiccator krystallisiren. Die Krystalle, von der syrupsdicken Mutterlauge getrennt, und aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, haben alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Alanins (40,3 p.C. C., 7,9 p.C. H).

Direct das Chlorpropioxylchlorid mittelst Ammoniak in Alanin zu verwandeln gelang nicht, es bildete sich anscheinend nur milchsaures Ammoniak.

Die erwähnte Umwandlung geht so vor sich:

$$\underbrace{C_4S_5O, C_4{}^{H_4}_{Cl}C_2O_2, O}_{\text{Chlorpropions. Aether.}} + 2.NH_3 + 2\dot{H} = \underbrace{\dot{H}.C_4{}^{H_4}_{NH_2}C_2O_2, O}_{\text{Amidopropionsäure.}}$$

$$+ NH_4Cl + C_4H_6O_2.$$

7) *Verhalten der Metalle zu Chlor- und Jodäthylen.*

In der Absicht, eine Verbindung der Metalle mit dem Radical Aethylen zu suchen, entsprechend derjenigen der Metalle mit Aethyl, haben C. v. Than und J. A. Wanklyn (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XII*, 258) sowohl Jodäthylen als Chloräthylen mit Zink, Natrium und Quecksilber behandelt. Das Resultat ihrer Versuche war aber ein durchaus negatives, sie beobachteten unter allen Umständen nur eine reine Abscheidung des Radicals Aethylen durch das Metall.

Jodäthylen, mit reinem Zink und wasserfreiem Aether behandelt, zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von ölbildendem Gas, welches ganz rein ist und völlig von Schwefelsäure absorbirt wird. Der Rückstand, eine ätherische Zinkjodidlösung, braust nicht bei Zusatz von Wasser und die Destillation liefert keine Spur einer flüchtigen Zinkverbindung.

Ganz gleich verhält sich Natrium, nur geht die Gasentwickelung schneller vor sich und das abscheidende Jodnatrium ist blau gefärbt.

Quecksilber verursacht nur sehr langsam Gasentwickelung, indess tritt auch bei ihm selbst bei gewöhnlicher Temperatur und im Finstern völlige Zersetzung ein.

Chloräthylen wird von Zink weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur angegriffen, dagegen durch Natrium etwas unter 100°. Im letzteren Fall entweicht Aethylen und blaues Chlornatrium fällt nieder.

---

8) *Amidsäuren und Cyan.*

Die Vereinigungsfähigkeit der Benzaminsäure mit Säuren erweckte in P. Griess und Dr. Leibius die Idee, dass gleich wie bei dem Anilin auch bei ihr eine Verbindung mit Cyan zu einer neuen Basis möglich sein werde.

In der That verbinden sich beide, aber das Product ist eine Säure (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 332). Und ähnliche Verbindungen lassen sich auch mit anderen Amidsäuren darstellen, wenigstens erwähnen die Verf. auch solche der Amidanis- und Amidobinitrophenylsäure.

Eine kalt gesättigte Benzamidsäurelösung wird durch Cyangas gelb gefärbt und bald darauf setzt sich ein gelber krystallinischer Niederschlag ab, der durch einiges Auskochen mit Alkohol rein wird. Derselbe ist die Verbindung von 1 At. Amidobenzoësäure mit 2 At. Cyan $HC_{14}\left.\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right\}O_3 + 2.C_2N = C_{18}H_7N_3O_4$, in 100 Th.:

				Berechnet.
C	57,2	57,3		57,2
H	3,9	4,0		3,7
N	—	—	22,1	22,2
O	—	—	—	16,9

Diese Säure ist ganz unlöslich in Wasser, fast in Alkohol und Aether und bildet mit Basen Salze. Starke Salzsäure und Salpetersäure zersetzen den Körper, erstere giebt Veranlassung zur Bildung eines weissen süssen Zersetzungsproducts.

Auch die Aether der Amidsäuren verbinden sich mit Cyan.

---

9) *Wirkung des Chlors auf Valeral.*

Um zu erfahren, ob das Valeral sich eben so gegen Chlor verhält, wie Aldehyd und andere Aldehyde, z. B. Bittermandelöl, hat Kündig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 1) die Producte der Einwirkung untersucht.

Bei der Einwirkung des Chlors erhitzt sich das Valeral anfangs, zuletzt aber muss man Wärme anwenden. Die gelbliche Flüssigkeit beginnt bei 100° zu sieden, das Thermometer steigt fortwährend, indem ein rothes Destillat übergeht und bei 190° bleibt eine halbverkohlte Masse im Rückstand. Rectificirt man das Destillat, so treten dieselben Erscheinungen ein. Inzwischen geht bei 147° ein

beträchtlicher Antheil über, der in drei Theile fractionirt wurde, nämlich a) 100—140°; b) 140—148°; c) über 148°.

Diese Producte sind alle in Wasser nicht löslich und werden weder durch dieses noch durch siedende alkalische Lösungen zersetzt. Es bildet sich also kein Valerylchlorid.

Die drei Destillate geben mit saurem schwefligsauren Natron krystallinische Niederschläge, a und b viel, c wenig.

Die aus a und b erhaltenen Krystalle, ausgepresst, mit etwas Wasser und Alkohol gewaschen und im Vacuo getrocknet, entsprechen einer Verbindung des Bichlorvalerals mit dem Natronsalz

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_8O_2\\Cl_2\end{matrix}\right. + NaH\dot{\ddot{S}}_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{10}H_7Cl_2O_2\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\S_2O_4\\Na\end{matrix}\right\}O_2.$$

			Berechnet.
C	22,96		23,16
H	3,48		3,47
Cl	27,21	26,12	27,41
Na	9,10	—	8,88

Das im Sonnenlicht mit Chlor behandelte Valeral verhält sich bei der Destillation wie das vorige Product, giebt aber mit saurem schwefelsauren Natron keine krystallinische Verbindung.

Wenn Valeral in eine mit Chlor gefüllte Flasche gegossen wird, so dass 1 Aeq. Chlor auf 1 Aeq. Valeral kommen, so entsteht im Sonnenlicht eine Art Verpuffung und das Chlor ist sogleich absorbirt, bei 2 Aeq. Chlor braucht die Absorption längere Zeit. Das Destillat zwischen 135 und 150° giebt mit saurem schwefligsauren Natron reichliche Krystalle.

Das von Cahours beschriebene Chloramylat, welches durch Behandlung von Fuselöl mit Chlor erhalten wird, ist sicherlich dieselbe Verbindung wie oben, wenigstens hat ihr Gerhardt schon diese Formel ertheilt und der Verf. erhielt bei Wiederholung des Cahours' schen Ver-

suchs aus dem Destillat von 140—150° viel Krystalle mit saurem Natronsulfit.

---

10) *Einige Zinnoxydulsalze.*

Von den noch nicht bekannten Verbindungen des Zinnoxyduls mit einigen Säuren kat E. Lenssen die mit Antimon-, Arsen- und Phosphorsäure untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 113).

Zinnoxydul und Phosphorsäure. Wenn Lösungen von Zinnchlorür mit schwach angesäuerten Lösungen von Natronphosphat gemischt werden, so entsteht jedenfalls ein Niederschlag, mag man das eine oder das andere Salz im Ueberschuss anwenden; aber die chemische Zusammensetzung des Niederschlags in dem einen oder anderen Falle ist verschieden.

Waltet die Zinnsalzlösung vor und wird mit Essigsäure angesäuertes Natronphosphat angewendet, so erhält man ein Doppelsalz des Zinnoxydulphosphats mit Zinnchlorür: $\dot{Sn}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + SnCl + 2\dot{H}$. Dieses ist ein schweres weisses Pulver, welches bei 100° einen Theil seines Krystallwassers verliert, an der Luft unverändert bleibt und selbst durch heisses Wasser kaum zersetzt wird.

Versetzt man eine concentrirte Lösung von Natronphosphat mit ein wenig Essigsäure und wenig Zinnsalzlösung, so scheidet sich ein anfangs voluminöser, dann krystallinisch werdender Niederschlag aus, der aus $\dot{Sn}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}H_4 = \dot{Sn}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + (\dot{Sn}_2\dot{H})\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 3\dot{H}$ besteht. Dieses Salz ist in Wasser unlöslich, bei 100° unveränderlich und zerfällt bei Glühhitze in Zinnsäure, Phosphorsäure und Zinn.

Die genannten Zinnsalze, so wie die übrigen, analysirte man so: Die salzsaure Lösung mit Salpetersäure oxydirt, wurde mit Ammon, Schwefelammon und salmiakhaltigem Magnesiasalz versetzt — Bestimmung der Phosphorsäure —, eine andere Probe in Salzsäure gelöst mit Tartar. natron.

und kohlensaurem Natron im Ueberschuss, dann mit Stärkelösung versetzt und mit Jod titrirt — Bestimmung des Zinns —. Den Chlorgehalt ermittelte man durch Kochen mit kohlensaurem Natron, Neutralisiren mit Salpetersäure und Austitriren mit Silberlösung (chromsaures Kali dient als Indicator).

Zinnoxydul und Arsensäure. Wenn arsensaures Kali in Essigsäure gelöst mit überschüssiger Zinnsalzlösung versetzt wird, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag, $\dot{S}n_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + SnCl + 2\dot{H}$, aus, der dem entsprechenden Phosphat sehr ähnlich ist und unter Arsenabscheidung beim Glühen sich zersetzt.

Wird das arsensaure Salz mit wenig Zinnsalz vermischt dann erhält man einen voluminösen Niederschlag von $\dot{S}n_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 2\dot{H}$, welcher sich beim Glühen in arsenige Säure und Zinnoxyd verwandelt.

Zinnoxydul und Antimonsäure. Trägt man antimonsaures Kali in die essigsaure Lösung des Zinnsalzes, so dass letztere im Ueberschuss vorhanden ist, und wäscht den flockigen Niederschlag mit kaltem Wasser aus, so besteht derselbe aus 55,64 p.C. $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb}$ und 45,33 p.C. $\dot{S}n$, was der Formel $\dot{S}n_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb}$ (45 p.C. $\dot{S}n$ 54,6 p.C. $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb}$) entspricht. Zinn und Antimon wurden durch unterschwefligsaures Natron von einander getrennt.

Das antimonsaure Zinnoxydul zersetzt sich leicht, namentlich in salzsaurer Lösung. Trocken wird es durch Schwefelwasserstoff schwarzbraun gefärbt.

Verbindungen mit höherem Zinnoxydulgehalt als oben angeführt, scheinen Arsen- und Antimonsäure nicht zu bilden.

Aus dem erhitzten arsensauren Zinnoxydul Arsensuboxyd zu gewinnen gelang nicht.

LI.
Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen.

Von

G. Kirchhoff und **R. Bunsen.**

(Aus Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. CX, 161.)

Es ist bekannt, dass manche Substanzen die Eigenschaft haben, wenn sie in eine Flamme gebracht werden, in dem Spectrum derselben gewisse helle Linien hervortreten zu lassen. Man kann auf diese Linien eine Methode der qualitativen Analyse gründen, welche das Gebiet der chemischen Reactionen erheblich erweitert und zur Lösung bisher unzugänglicher Probleme führt. Wir beschränken uns hier zunächst nur darauf, diese Methode für die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden zu entwickeln und ihren Werth an einer Reihe von Beispielen zu erläutern.

Die erwähnten Linien zeigen sich um so deutlicher, je höher die Temperatur und je geringer die eigene Leuchtkraft der Flamme ist. Die von Einem von uns angegebene Gaslampe *) liefert eine Flamme von sehr hoher Temperatur und sehr kleiner Leuchtkraft, dieselbe ist daher vorzugsweise geeignet zu Versuchen über die jenen Substanzen eigenthümlichen hellen Linien.

Auf Taf. II sind die Spectren dargestellt, welche die genannte Flamme giebt, wenn die so rein als möglich dargestellten Chlorverbindungen von Kalium, Natrium, Lithium, Strontium, Calcium, Baryum in ihr verflüchtigt werden. Das Sonnenspectrum ist, um die Orientirung zu erleichtern, beigefügt.

Die zu den Versuchen benutzte Kaliumverbindung wurde durch Glühen von chlorsaurem Kali, welches zuvor sechs bis acht Mal umkrystallisirt war, dargestellt.

---

*) *Pogg. Ann. C, 85.*

Das Chlornatrium setzten wir aus reinem kohlensauren Natron und Salzsäure zusammen, und reinigten dasselbe gleichfalls durch öfters wiederholtes Umkrystallisiren.

Das Lithionsalz war durch vierzehnmalige Fällung mit kohlensaurem Ammoniak gereinigt.

Zur Darstellung der Calciumverbindung diente ein möglichst reiner, in Salzsäure gelöster Marmor. Aus der Lösung desselben wurde durch fractionirte Fällung mit kohlensaurem Ammoniak, kohlensaurer Kalk in zwei Portionen niedergeschlagen, von welchen nur die zuletzt niederfallende in salpetersauren Kalk verwandelt wurde. Das so erhaltene Kalksalz lösten wir zu wiederholten Malen in absolutem Alkohol auf und verwandelten es endlich nach Verflüchtigung des Alkohols und Fällung mit kohlensaurem Ammoniak durch Salzsäure in die Chlorverbindung.

Um das Chlorbaryum rein zu erhalten, extrahirten wir die käufliche Verbindung zu wiederholten Malen durch Zusammenreiben und Kochen mit nicht ganz absolutem Alkohol. Der so extrahirte, von Alkohol befreite, in Wasser gelöste Rückstand ward fractionirt in zwei Portionen gefällt, nur die zweite in Salzsäure gelöst und das erhaltene Chlorbaryum noch weiter durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Um das Chlorstrontium möglichst rein zu gewinnen, wurde die käufliche Verbindung wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, fractionirt in zwei Portionen mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, die zweite Fällung in Salpetersäure gelöst und das salpetersaure Salz durch Zusammenreiben und Auskochen mit Alkohol von den letzten Spuren Kalk befreit. Aus dem so gereinigten Producte wurde endlich durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak und Auflösen des Niederschlags in Salzsäure das Chlorstrontium erhalten. Alle diese Reinigungen geschahen, soweit es ausführbar war, in Platingefässen.

Taf. II ist der Apparat abgebildet, dessen wir uns meistens zur Beobachtung der Spectren bedient haben. *A* ist ein innen geschwärzter Kasten, dessen Boden die Gestalt eines Trapez hat und der auf drei Füssen ruht; die beiden schiefen Seitenwände desselben, die einen Winkel

von etwa 58° mit einander bilden, tragen die beiden kleinen Fernröhre *B* und *C*. Die Ocularlinsen des ersteren sind entfernt und ersetzt durch eine Platte, in der ein aus zwei Messingschneiden gebildeter Spalt sich befindet, der in den Brennpunkt der Objectivlinse gestellt ist. Vor dem Spalt steht die Lampe *D* so, dass der Saum ihrer Flamme von der Axe des Rohres *B* getroffen wird. Etwas unterhalb der Stelle, wo die Axe den Saum trifft, läuft in denselben das zu einem kleinen Oehr gebogene Ende eines sehr feinen Platindrahtes, der von dem Träger *E* gehalten wird; diesem Oehr ist eine Perle der zu untersuchenden, vorher entwässerten Chlorverbindung angeschmolzen. Zwischen den Objectiven der Fernröhre *B* und *C* steht ein Hohlprisma *F* von 60° brechendem Winkel, das mit Schwefelkohlenstoff angefüllt ist. Das Prisma ruht auf einer Messingplatte, die um eine verticale Axe drehbar ist. Diese Axe trägt an ihrem unteren Ende den Spiegel *G* und darüber den Arm *H*, der als Handhabe dient, um das Prisma und den Spiegel zu drehen. Gegen den Spiegel ist ein kleines Fernrohr gerichtet, welches dem hindurchblickenden Auge das Spiegelbild einer in geringer Entfernung aufgestellten horizontalen Scale zeigt. Durch Drehung des Prismas kann man das ganze Spectrum der Flamme bei dem Verticalfaden des Fernrohrs *C* vorbeiführen und jede Stelle des Spectrums mit diesem Faden zur Deckung bringen. Einer jeden Stelle des Spectrums entspricht eine an der Scale zu machende Ablesung. Ist das Spectrum sehr lichtschwach, so wird der Faden des Fernrohrs *C* beleuchtet mit Hülfe einer Linse, die einen Theil der von einer Lampe ausgehenden Strahlen durch eine kleine Oeffnung wirft, die in der Ocularröhre des Fernrohrs *C* seitlich angebracht ist.

Die Taf. II. dargestellten, mit Hülfe der oben erwähnten reinen Chlorverbindungen erzeugten Spectren haben wir mit denjenigen verglichen, welche man erhält, wenn man die Bromide, Jodide, Oxydhydrate, die schwefelsauren und kohlensauren Salze der entsprechenden Metalle in folgende *Flammen bringt:*

in die Flamme des Schwefels,
„ „ „ „ Schwefelkohlenstoffs,
„ „ „ „ wasserhaltigen Alkohols,
„ „ nicht leuchtende Flamme des Leuchtgases,
„ „ Flamme des Kohlenoxydgases.
„ „ „ „ Wasserstoffs und
„ „ Knallgasflamme.

Bei dieser umfassenden und zeitraubenden Untersuchung, deren Einzelnheiten wir übergehen zu dürfen glauben, hat sich herausgestellt, dass die Verschiedenheit der Verbindungen, in denen die Metalle angewandt wurden, die Mannigfaltigkeit der chemischen Processe in den einzelnen Flammen und der ungeheure Temperaturunterschied dieser letzteren *keinen Einfluss auf die Lage der den einzelnen Metallen entsprechenden Spectrallinien ausübt.*

Wie bedeutend die erwähnten Temperaturunterschiede sind, ergiebt sich aus der folgenden Betrachtung.

Man gelangt zu einer Schätzung der Temperatur einer Flamme mit Hülfe der Gleichung

$$t = \frac{\sum gw}{\sum ps},$$

in der t die fragliche Temperatur der Famme, g das Gewicht eines der mit Sauerstoff verbrennenden Stoffe, w die Verbrennungswärme desselben, p das Gewicht und s die specifische Wärme eines der Verbrennungsproducte bedeutet.

Nimmt man die Verbrennungswärme

des	Schwefels	zu 2240° C.
„	Schwefelkohlenstoffs	„ 3400
„	Wasserstoffs	„ 34462
„	Grubengases	„ 13063
„	Elayls	„ 11640
„	Ditetryls	„ 11529
„	Kohlenoxyds	„ 2403

an und setzt nach Regnault die specifische Wärme bei constantem Druck

für	schweflige Säure	= 0,1553
„	Kohlensäure	= 0,2164
„	Stickstoff	= 0,2440
„	Wasserdampf	= 0,4750

so findet man hiernach die Temperatur

der	Schwefelflamme	1820° C.
„	Schwefelkohlenstoffflamme	2195
„	Leuchtgasflamme*)	2350
„	Kohlenoxydflamme**)	3042
„	Wasserstoffflamme in Luft***)	3259
„	Knallgasflamme†)	8061

Es zeigte sich, dass dieselbe Metallverbindung in einer dieser Flammen ein um so intensiveres Spectrum giebt, je höher die Temperatur derselben ist. Von den Verbindungen desselben Metalls liefert in *einer* Flamme diejenige die grössere Lichtstärke, der eine grössere Flüchtigkeit zukommt.

Um noch einen weiteren Beleg dafür zu erhalten, dass jedes der mehrfach genannten Metalle immer dieselben hellen Linien in dem Spectrum hervortreten lässt, haben wir die gezeichneten Spectren mit denjenigen verglichen, welche ein elektrischer Funke gewährt, der zwischen Elektroden, die aus jenen Metallen bestehen, überspringt.

Kleine Stücke von Kalium, Natrium, Lithium, Strontium und Calcium wurden an feine Platindrähte gebunden und in Glasröhren paarweise so eingeschmolzen, dass sie durch einen Zwischenraum von 1 bis 2 Mm. von einander getrennt waren und die Drähte die Glaswand durchdrangen. Jede dieser Röhren wurde vor dem Spalt des Spectralinstrumentes aufgestellt: mit Hülfe eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparates liessen wir zwischen den genannten Metallstücken elektrische Funken überspringen und verglichen das Spectrum derselben mit dem Spectrum einer Gasflamme, in welche die Chlorverbindung des entsprechenden Metalls gebracht war. Die Flamme befand sich hinter der Glasröhre. Indem der Ruhmkorff'sche Apparat abwechselnd in und ausser Thätigkeit gesetzt wurde, war

---

*) Liebig's Ann., Bd. CXI, p. 258.

**) Gasometrische Methoden von R. Bunsen, p. 254.

***) Ebendaselbst.

†) *Ebendaselbst.*

es leicht, ohne Messung sich mit Schärfe davon zu überzeugen, dass in dem glänzenden Spectrum des Funkens die hellen Linien des Flammenspectrums unverrückt vorhanden waren. Ausser diesen traten in den Funkenspectrum noch andere helle Linien auf, von denen ein Theil der Anwesenheit von fremden Metallen in den Elektroden, ein anderer dem Stickstoff, der die Röhren erfüllte, nachdem der Sauerstoff einen Theil der Elektroden oxydirt hatte, zugeschrieben werden muss *).

Es erscheint hiernach unzweifelhaft, dass die hellen Linien der gezeichneten Spectren als sichere Kennzeichen der Anwesenheit der betreffenden Metalle betrachtet werden dürfen. Sie können als Reactionsmittel dienen, durch welche diese Stoffe schärfer, schneller und in geringeren Mengen sich nachweisen lassen, als durch irgend ein anderes analytisches Hülfsmittel.

Die abgebildeten Spectren beziehen sich auf den Fall, dass der Spalt so weit ist, dass von den dunkeln Linien des Sonnenspectrums nur die deutlichsten wahrnehmbar sind, dass die Vergrösserung des Beobachtungs-Fernrohres eine mässige ist. Diese Bedingungen scheinen uns die vortheilhaftesten, wenn es sich darum handelt, eine chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen auszuführen. Der Anblick der Spectren kann unter anderen Bedingungen ein wesentlich anderer sein. Wird die Reinheit des Spectrums vermehrt, so zerfallen viele von den als einfach gezeichneten Linien in mehrere, die Natriumlinie z. B. in zwei; wird die Lichtstärke vermehrt, so zeigen sich in mehreren der gezeichneten Spectren neue Li-

---

*) Als wir bei einem Versuche mit Strontiumelektroden ein mit Wasserstoff statt mit Stickstoff gefülltes Röhrchen anwandten, verwandelte sich der Funkenstrom sehr bald in einen Lichtbogen, während die Wände des Röhrchens sich mit einem grauen Beschlage bedeckten. Beim Oeffnen des Röhrchens unter Steinöl zeigte es sich, dass das Wasserstoffgas verschwunden und ein luftleerer Raum entstanden war. Das Gas scheint daher bei den ungeheuren Temperaturen des elektrischen Funkens das Strontiumoxyd, welches nicht völlig von der Oberfläche des Metalls entfernt worden war, reducirt zu haben.

nien, und die Verhältnisse der Helligkeiten der alten werden andere. Im Allgemeinen wächst bei Vermehrung der Lichtstärke die Helligkeit einer dunkleren Linie schneller als die einer helleren, doch so, dass jene nicht diese überholt. Ein deutliches Beispiel hierfür bieten die beiden Lithiumlinien. Nur eine Ausnahme haben wir von dieser Regel beobachtet, und zwar bei der Linie *Ba* η, welche bei geringer Lichtstärke gar nicht wahrnehmbar ist, während *Ba* γ sehr deutlich erscheint und bei grosser Lichtstärke sehr viel heller als diese ist. Diese Thatsache scheint uns von Wichtigkeit und wir werden dieselbe einer weiteren Untersuchung unterwerfen.

Es sollen jetzt die Eigenthümlichkeiten der einzelnen Spectren, deren Kenntniss in praktischer Hinsicht von Wichtigkeit ist, näher besprochen, und die Vortheile, welche die auf sie gegründete chemisch-analytische Methode bietet, hervorgehoben werden.

Natrium.

Von allen Spectralreactionen ist die des Natriums am empfindlichsten Die gelbe Linie *Na* α, die einzige, welche das Natriumspectrum aufzuweisen hat, fällt mit der Fraunhofer'schen Linie *D* zusammen und zeichnet sich durch ihre besonders scharfe Begrenzung und ihre ausserordentliche Helligkeit aus. Ist die Flammentemperatur sehr hoch und die Menge der angewandten Substanz sehr gross, so zeigen sich in den nächsten Umgebungen der Linie Spuren eines continuirlichen Spectrums. Schon an sich sehr schwache, in ihre Nähe fallende Linien anderer Stoffe erscheinen dann noch mehr geschwächt und werden daher nicht selten erst sichtbar, wenn die Natriumreaction zu erlöschen beginnt.

An der Sauerstoff-, Chlor-, Jod- und Brom-Verbindung, an dem schwefelsauren und kohlensauren Salze zeigt sich die Reaction am deutlichsten. Allein selbst bei den kieselsauren, borsauren, phosphorsauren und anderen feuerbeständigen Salzen fehlt sie nicht.

Schon Swan*) hat auf die Kleinheit der Kochsalzmengen aufmerksam gemacht, welche die Natriumlinie noch deutlich hervorbringen können.

Folgender Versuch zeigt, dass die Chemie keine einzige Reaction aufzuweisen hat, welche sich auch nur im Entferntesten mit dieser spectralanalytischen Bestimmung des Natriums an Empfindlichkeit vergleichen liesse. Wir verpufften in einer vom Standorte unseres Apparates möglichst entlegenen Ecke des Beobachtungszimmers, welches ungefähr 60 Cubikmeter Luft fasst, 3 Milligramm chlorsaures Natron mit Milchzucker, während die nicht leuchtende Lampe vor dem Spalt beobachtet wurde. Schon nach wenigen Minuten gab die allmählich sich fahlgelblich färbende Flamme eine starke Natriumlinie, welche erst nach 10 Minuten wieder völlig verschwunden war. Aus dem Gewichte des verpufften Natronsalzes und der im Zimmer enthaltenen Luft lässt sich leicht berechnen, dass in einem Gewichtstheile der letzteren nicht einmal $\frac{1}{20000000}$ Gewichtstheil Natronrauch suspendirt sein konnte. Da sich die Reaction in der Zeit einer Secunde mit aller Bequemlichkeit beobachten lässt, in dieser Zeit aber nach dem Zufluss und der Zusammensetzung der Flammengase nur ungefähr 50 C.C. oder 0,0647 Grm. Luft, welche weniger als $\frac{1}{20000000}$ des Natronsalzes enthalten, in der Flamme zum Glühen gelangen, so ergiebt sich, dass das Auge noch weniger als $\frac{1}{3000000}$ Milligramm des Natronsalzes mit der grössten Deutlichkeit zu erkennen vermag. Bei einer solchen Empfindlichkeit der Reaction wird es begreiflich, dass nur selten in glühender atmosphärischer Luft eine deutliche Natronreaction fehlt. Die Erde ist auf mehr als zwei Drittel ihrer Oberfläche mit einer Kochsalzlösung bedeckt, welche von den zu Schaumfällen sich überstürzenden Meereswogen unaufhörlich in Wasserstaub verwandelt wird. Die Meerwassertröpfchen, welche auf diese Art in die Atmosphäre gelangen, verdunsten und hinterlassen kochsalzhaltige Sonnenstäubchen, die zwar einen der Grösse nach

*) Pogg. Ann. Bd. C, p. 311.

wechselnden, aber wie es scheint nur selten fehlenden Gemengtheil der Atmosphäre ausmachen, und die vielleicht dazu bestimmt sind, den kleinen Organismen die Salze zuzuführen, welche die grösseren Pflanzen und Thiere dem Boden entnehmen. Dieser durch Spectralanalyse leicht erweisliche Kochsalzgehalt der Luft verdient noch in einer andern Hinsicht Beachtung. Wenn es nämlich, wie man jetzt wohl kaum mehr bezweifeln kann, katalytische Einflüsse sind, welche die miasmatische Verbreitung der Krankheiten vermitteln, so möchte eine antiseptisch wirkende Substanz, wie das Kochsalz, selbst in verschwindend kleiner Menge wohl kaum ohne wesentlichen Einfluss auf solche Vorgänge in der Luft sein können. Aus täglichen, längere Zeit fortgesetzten Spectralbeobachtungen wird sich leicht erkennen lassen, ob die Intensitätsänderungen der durch die atmosphärischen Natriumverbindungen erzeugten Spectrallinie *Na α* mit dem Erscheinen und mit der Verbreitungsrichtung endemischer Krankheiten in irgend einem Zusammenhange steht.

In der unerhörten Empfindlichkeit dieser Natronreaction ist zugleich der Grund zu suchen, dass alle der Luft ausgesetzten Gegenstände nach einiger Zeit bei dem Erhitzen in der Flamme die Natriumlinie zeigen, und dass es nur bei wenigen Verbindungen gelingt, selbst wenn man sie zehn und mehrmal aus Wasser, das nur mit Platingefässen in Berührung kam, umkrystallisirt, die letzte Spur der Linie *Na α* zu beseitigen. Ein haarförmiger Platindraht, den man durch Ausglühen von jeder Spur Natron befreit hat, zeigt die Reaction auf das Deutlichste wieder, wenn man ihn einige Stunden der Luft ausgesetzt hat. Nicht minder zeigt sie der Staub, welcher sich in Zimmern aus der Luft absetzt, so dass z. B. das Abklopfen eines bestäubten Buches schon genügt, um in einer Entfernung von mehreren Schritten das heftigste Aufblitzen der Na α-Linie zu bewirken.

Lithium.

Der glühend leuchtende Dampf der Lithiumverbindungen *giebt zwei scharf* begrenzte Linien, eine gelbe sehr

schwache *Li* β und eine rothe, glänzende Linie *Li* α. An Sicherheit und Empfindlichkeit übertrifft auch diese Reaction alle in der analytischen Chemie bisher bekannten. Der Natriumreaction steht sie indessen an Empfindlichkeit etwas nach, vielleicht nur weil das Auge für gelbe Strahlen empfindlicher ist als für rothe. Durch Verpuffen von 9 Milligrm. kohlensaurem Lithium mit einem grossen Ueberschuss von Milchzucker und chlorsaurem Kali in der ungefähr 60 Cubikmeter fassenden Luft des Zimmers war die Linie schon deutlich sichtbar. Das Auge kann daher auf diese Weise, wie eine der oben angeführten ähnliche Rechnung zeigt, noch weniger als $\frac{9}{10000000}$ eines Milligramms kohlensaures Lithion mit der grössten Schärfe erkennen. 0,05 Grm. desselben Salzes auf die erwähnte Art verpufft, ertheilte der Luft desselben Zimmers die Fähigkeit, länger als eine Stunde andauernd die *Li* α-Linie hervorzubringen.

Die Sauerstoff-, Chlor-, Jod- und Bromverbindung ist am geeignetsten zur Erkennung des Lithiums. Aber auch das kohlensaure, schwefelsaure und selbst das phosphorsaure Salz eignen sich fast eben so gut zu diesem Zwecke. Lithionhaltige Fossilien, wie Triphyllin, Triphan, Petalit, Lepidolith brauchen nur in die Flamme gehalten zu werden, um ohne weiteres die Linie *Li* α im intensivsten Glanze zu geben. Auf diese Weise lässt sich Lithion in manchen Feldspäthen, z. B. in Orthoklas von Baveno unmittelbar nachweisen. Die Linie zeigt sich dann nur einige Augenblicke lang gleich nach dem Einbringen der Probe in die Flamme. So zeigten sich als lithionhaltig die Glimmer von Altenberg und Penig, als frei von Lithium dagegen Glimmer von Miask, Aschaffenburg, Modum, Bengalen, Pensylvanien etc. Wo in natürlich vorkommenden Silicaten nur ein verschwindend kleiner Lithiongehalt auftritt, entzieht sich derselbe der unmittelbaren Beobachtung. Die Prüfung geschieht dann in solchen Fällen am besten auf folgende Weise: man digerirt und verdampft eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz mit Flusssäure oder Fluorammonium, dampft etwas Schwefelsäure über dem Rückstand ab und zieht die trockne Masse mit absolutem Alkohol aus. Die zur Trockenheit abgedampfte

alkoholische Lösung wird dann noch einmal mit Alkohol extrahirt und die so erhaltene Flüssigkeit auf einer möglichst flachen Glasschale verdunstet. Der Anflug, welcher dabei zurückbleibt, lässt sich leicht mittelst eines Radirmessers zusammenschaben und am Platindrähtchen in die Flamme bringen. $\frac{1}{10}$ Milligrm. davon reicht gewöhnlich für den Versuch vollkommen aus. Andere Verbindungen, als kieselsaure, in denen man noch die letzten Spuren Lithion entdecken will, werden nur durch Eindampfen mit Schwefelsäure oder auf irgend einem anderen Wege in schwefelsaure Salze verwandelt und dann ebenso behandelt.

Mit Hülfe dieses Verfahrens lässt sich leicht die unerwartete Thatsache ausser Zweifel setzen, dass das Lithion zu den am allgemeinsten in der Natur verbreiteten Stoffen gehört. Dasselbe liess sich mit der grössten Leichtigkeit schon in 40 Cubikmeter Meerwasser nachweisen, welches unter 39° 14′ westl. Länge und 41° 41′ nördl. Breite im atlantischen Ocean geschöpft war. Asche von Fucoideen (Kelp), welche vom Golfstrom an die Schottischen Küsten getrieben werden, enthielt erhebliche Spuren davon. Sämmtliche Orthoklase und Quarze aus dem Granit des Odenwaldes, die wir geprüft haben, zeigten sich lithionhaltig. Ein sehr reines Trinkwasser aus einer Quelle am granitischen westlichen Abhange des Neckarthales in Schlierbach bei Heidelberg enthielt Lithion, während die im bunten Sandstein entspringende Quelle, welche die Wasserleitung des hiesigen chemischen Laboratoriums speist, frei davon war. Mineralwasser, bei welchen Lithium kaum noch in 1 Liter nach dem gewöhnlichen analytischen Verfahren nachgewiesen werden kann, zeigen die Li α-Linie oft schon, wenn man nur einen Tropfen davon an einem Platindraht in die Flamme bringt*). Alle von uns untersuchten odenwälder Aschen aus Hölzern, welche auf

*) Wenn es sich darum handelt, eine Flüssigkeit in die Flamme zu bringen, so biegt man aus dem Ende eines pferdehaardicken Platindrahtes einen kleinen mit einem Durchmesser versehenen Ring und schlägt denselben platt. Lässt man in das so gebildete Oehr einen Flüssigkeitstropfen fallen, so bleibt eine für den Versuch hinreichende Menge darin hängen.

Granitboden wachsen, sowie russische und andere käufliche Pottaschen enthalten Lithion. Selbst in den Aschen des Tabaks, der Weinblätter, des Rebholzes und der Weinbeeren*), sowie in der Asche der Feldfrüchte, welche in der Reinebene bei Waghäusel, Deidesheim und Heidelberg auf nicht granitischem Boden gezogen werden, fehlt das Lithion eben so wenig, als in der Milch der Thiere, welche mit jenen Feldfrüchten genährt werden**).

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass ein Gemenge von flüchtigen Natron- und Lithionsalzen neben der Reaction des Natriums die des Lithiums mit einer kaum merklich verminderten Schärfe und Deutlichkeit zeigt. Die rothe Linie des letzteren erscheint durch eine kleine in die Flamme gebrachte Perle noch deutlich sichtbar, wenn diese Perle nur $\frac{1}{1000}$ Lithiumsalz enthält, wobei das Auge für sich an der Flamme selbst nichts als das gelbe Licht des Natriums ohne jede Andeutung einer röthlichen Färbung wahrnimmt. In Folge der grösseren Flüchtigkeit der Lithionsalze hält die Natronreaction gewöhnlich etwas länger an. Wo es sich daher um die Erkennung sehr kleiner Spuren von Lithion neben Natron handelt, muss die Probeperle in die Flamme geschoben werden, während man schon durch das Fernrohr blickt. Man gewahrt dann die Lithiumlinie oft nur auf wenige Augenblicke unter den ersten Verflüchtigungsproducten.

Wo es sich bei der technischen Gewinnung der Lithiumverbindungen um die Auswahl des zu benutzenden Rohmaterials und die Auffindung einer zweckmässigen Darstellungsmethode handelt, gewährt die Spectralanalyse ein Hülfsmittel von unschätzbarem Werthe. So genügt es z B. schon, von verschiedenen Soolmutterlaugen nur einen Tropfen in der Flamme zu verdampfen und durch das

---

*) In den bei der fabrikmässigen Weinsäuregewinnung fallenden Mutterlaugen concentrirt sich das Lithion so sehr, dass man aus denselben erhebliche Mengen davon darstellen kann.

**) Herr Dr. Folwarczny hat sogar in der Asche des menschlichen Blutes und Muskelfleisches durch die Linie Li α leicht Lithiumverbindungen nachweisen können.

Fernrohr zu beobachten, um sich sogleich zu überzeugen, dass in vielen dieser Salinenrückstände ein reiches bisher übersehenes Lithionmaterial gegeben ist. Dabei kann man im Verlaufe der Darstellung jeden Verlust an Lithion in den Nebenproducten und Abfällen durch die Spectralreaction unmittelbar verfolgen und so leicht zweckmässigere Darstellungsmethoden als die bisher gebräuchlichen sich aufsuchen *).

Kalium.

Die flüchtigen Kaliumverbindungen geben in der Flamme ein sehr ausgedehntes continuirliches Spectrum, welches nur zwei charakteristische Linien zeigt; die eine *Ka* α in dem äussersten an die ultrarothen Strahlen grenzenden Roth, genau auf die dunkle Linie *A* des Sonnenspectrums fallend, die andere *Ka* β weit in Violett nach dem anderen Ende des Spectrums hin ebenfalls einer Fraunhofer'schen Linie entsprechend. Eine sehr schwache, mit der Fraunhofer'schen Linie *B* zusammenfallende Linie, die ausserdem noch, aber nur bei der intensivsten Flamme, sichtbar wird, ist wenig charakteristisch. Die blaue Linie ist ziemlich schwach, eignet sich aber fast eben so gut wie die rothe Linie zur Erkennung des Kaliums. Die Lage beider Linien in der Nähe der beiden Grenzen der für das Auge wahrnehmbaren Strahlen macht die Reaction zu einer weniger empfindlichen. In der Luft unseres Zimmers wurde sie erst sichtbar, als wir gegen 1 Grm. mit Milchzucker gemengtes chlorsaures Kali abbrannten. Man kann daher dem Auge auf diese Weise nur ungefähr $\frac{1}{1000}$ Milligrm. chlorsaures Kali noch sichtbar machen.

---

*) Wir erhielten nach einer solchen verbesserten Methode aus zwei Mineralwasserkrügen (gegen 4 Liter) einer Soolmutterlauge, welche durch Eindampfen mit Schwefelsäure 1,2 Kilogrm. Rückstand gaben, eine halbe Unze kohlensaures Lithion von der Reinheit des käuflichen, dessen Handelswerth ungefähr 140 fl. per Pfund beträgt. Eine grosse Anzahl anderer Soolmutterlaugen, die wir untersuchten, zeigten einen ähnlichen Reichthum an Lithiumverbindungen.

Kalihydrat und sämmtliche Verbindungen des Kalis mit flüchtigen Säuren zeigen die Reaction ohne Ausnahme. Kalisilicate und ähnliche feuerbeständige Salze dagegen bringen sie für sich allein nur bei sehr vorwiegendem Kaligehalt hervor. Bei geringerem Kaligehalt darf man die Probeperle nur mit etwas kohlensaurem Natron zusammenschmelzen, um die charakteristischen Linien zum Vorschein zu bringen. Die Gegenwart von Natronsalzen verhindert mithin die Reaction nicht und beeinträchtigt die Empfindlichkeit derselben nur wenig. Orthoklas, Sanidin und Adular lassen sich dadurch leicht von Albit, Oligoklas, Labrador und Anorthit unterscheiden. Um verschwindend kleine Kalispuren noch nachzuweisen, braucht man die Silicate nur mit einem grossen Ueberschuss von Fluorammonium auf einem Platindeckel schwach zu glühen und den Rückstand am Platindraht in die Flamme zu bringen. Auf diese Weise findet man, dass fast alle Silicate kalihaltig sind. Lithionsalze stören die Reaction eben so wenig. So genügt es z. B. schon, den Aschenstumpf einer Cigarre in die Flamme vor dem Spalt zu halten, um sogleich die gelbe Linie des Natriums und die beiden rothen des Kaliums und Lithiums, welches letztere Metall in den Tabaksaschen fast niemals fehlt, auf das Deutlichste hervorzubringen.

Strontium.

Die Spectren der alkalischen Erden stehen denen der Alkalien an Einfachheit bedeutend nach. Das des Strontiums ist besonders durch die Abwesenheit grüner Streifen charakterisirt. Acht Linien darin sind sehr ausgezeichnet, sechs rothe nämlich, eine orange und eine blaue. Die Orangelinie $Sr\ \alpha$, welche dicht neben der Natriumlinie nach Roth hin auftritt, die beiden rothen Linien $Sr\ \beta$, $Sr\ \gamma$ und endlich die blaue Linie $Sr\ \delta$ sind ihrer Lage und Intensität nach die wichtigsten. Um die Empfindlichkeit der Reaction zu prüfen, erhitzten wir eine wässrige Chlorstrontiumlösung von bekanntem Salzgehalt in einem Platinschälchen rasch über einer grossen Flamme, bis das Wasser verdunstet war und die Schale zu glühen anfing. Hierbei

decrepitirte das Salz zu mikroskopischen Partikelchen, die sich in Gestalt eines weissen Rauches in die Atmosphäre erhoben. Eine Wägung des Salzrückstandes in der Schale ergab, dass auf diese Weise 0,077 Grm. Chlorstrontium in Gestalt eines feinen Staubes in die 77000 Grm. wiegende Luft des Zimmers übergegangen war. Nachdem die Luft des Zimmers mittelst eines aufgespannten, rasch in Bewegung gesetzten Regenschirmes gleichmässig durcheinander gemengt war, zeigten sich die charakteristischen Linien des Strontiumspectrums sehr schön ausgebildet. Man kann nach diesem Versuche die noch nachweisbare Chlorstrontiummenge zu $\frac{6}{1000000}$ eines Milligrm. anschlagen.

Die Chlorverbindung und die übrigen Halogenverbindungen des Strontiums geben die Reaction am deutlichsten. Strontianerdehydrat und kohlensaure Strontianerde zeigen sie viel schwächer; schwefelsaure noch schwächer; die Verbindungen mit feuerbeständigen Säuren am schwächsten oder gar nicht. Man bringt daher die Probeperle zunächst für sich und dann nach vorgängiger Befeuchtung mit Salzsäure in die Flamme. Hat man Schwefelsäure in der Perle vorauszusetzen, so hält man sie vor dem Befeuchten mit Salzsäure einige Augenblicke in den reducirenden Theil der Flamme, um das schwefelsaure Salz in die durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbare Schwefelverbindung umzuändern. Zur Erkennung des Strontiums in Verbindungen mit Kieselsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder anderen feuerbeständigen Säuren verfährt man am besten auf folgende Weise: Zum Aufschliessen der Probe mit kohlensaurem Natron dient, statt eines Platintiegel, eine conische Spirale von Platindraht. Dieselbe wird in der Flamme weissglühend gemacht und in entwässertes, fein pulverisirtes, lockeres kohlensaures Natron getaucht, welches wo möglich noch so viel Wasser enthält, dass die nöthige Menge des Salzes schon bei dem ersten Eintauchen daran hängen bleibt. In dieser Spirale lässt sich die Schmelzung viel schneller als in einem Platintiegel bewerkstelligen, da die zu erhitzende Masse des Platins nur gering ist und das zu schmelzende Salz mit der Flamme in unmittelbare Berührung kommt. Hat man die aufzu-

schliessende fein pulverisirte Substanz mittelst einer kleinen Platinschaufel in die glühend flüssige Soda eingetragen und einige Minuten im Glühen erhalten, so braucht man die mit ihrer Spitze nach oben gekehrte Spirale nur auf den Rand des Lampentellers aufzuklopfen, um den Inhalt derselben in Gestalt einer grossen erkaltenden Kugel auf dem Teller zu erhalten. Man bedeckt die Kugel mit einem Blättchen Schreibpapier und zerdrückt dieselbe mittelst einer elastischen Messerklinge, die man auch nach Entfernung des Papiers benutzt, um die Masse weiter noch zum feinsten Pulver zu zerdrücken. Dieses wird an den Rand des etwas abwärts geneigten Tellers zusammengehäuft, vorsichtig mit heissem Wasser übergossen, das man durch sanftes Hin- und Herneigen des Tellers über der aufgehäuften Substanz hin- und herfliessen lässt, und endlich die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit abdekantirt. Es gelingt leicht, unter abwechselndem Erwärmen des Tellers durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation die löslichen Salze auszuziehen, ohne den Bodensatz aufzurühren und erhebliche Mengen davon zu verlieren. Wendet man statt des Wassers eine Kochsalzlösung an, so gelingt die Operation noch leichter und sicherer. Der Rückstand enthält das Strontium als kohlensaures Salz, von dem schon einige Zehntel-Milligrm. am Platindraht mit etwas Salzsäure befeuchtet die intensivste Reaction geben. Es wird auf diese Art möglich, ohne Platintiegel, ohne Reibschale, ohne Digerirschale und ohne Trichter und Filter alle erforderlichen Operationen des Aufschliessens, Zerkleinerns, Digerirens und Auswaschens in wenigen Minuten auszuführen.

Die Reaction des Kaliums und Natriums wird durch die Gegenwart des Strontiums nicht gestört. Auch die Lithiumreaction tritt neben den drei erwähnten in voller Deutlichkeit auf, wenn die Lithiummenge gegen die des Strontiums nicht zu gering ist. Die Lithiumlinie *Li α* erscheint dann als ein schmaler, intensiv rother, scharf begrenzter Streifen auf dem schwächer rothen Grunde des *breiten* Strontiumstreifens Sr β.

Calcium.

Das Calciumspectrum lässt sich schon auf den ersten Blick von den vier bisher betrachteten Spectren daran unterscheiden, dass es in Grün eine höchst charakteristische und intensive Linie, *Ca* β, enthält. Als zweites nicht minder charakteristisches Kennzeichen kann die ebenfalls sehr intensive Orangelinie *Ca* α dienen, welche erheblich weiter nach dem rothen Ende des Spectrums hin liegt als die Natronlinie *Na* α und die Orangelinie des Strontiums *Sr* α. Durch Abbrennen eines Gemenges von Chlorcalcium, chlorsaurem Kali und Milchzucker erhält man einen Rauch, dessen Reaction ungefähr von gleicher Empfindlichkeit ist mit dem unter denselben Verhältnissen hervorgebrachten Chlorstrontiumrauch. Aus einem auf diese Weise angestellten Versuche ergab sich, dass $\frac{6}{100000}$ Milligrm. Chlorcalcium noch leicht und mit völliger Sicherheit erkannt werden können. Nur die in der Flamme flüchtigen Calciumverbindungen zeigen die Reaction, und zwar mit um so grösserer Deutlichkeit, je flüchtiger sie sind. Chlorcalcium, Jodcalcium, Bromcalcium stehen in dieser Beziehung oben an. Schwefelsaurer Kalk giebt das Spectrum erst, nachdem er angefangen hat basisch zu werden, dann aber sehr glänzend und lange andauernd. Ebenso entwickelt sich die Reaction des kohlensauren Kalks am deutlichsten, nachdem die Kohlensäure entwichen ist.

Verbindungen des Calciums mit feuerbeständigen Säuren verhalten sich in der Flamme indifferent; werden sie durch Chlorwasserstoffsäure angegriffen, so lässt sich die Reaction einfach auf folgende Weise erhalten: Man bringt einige Milligramme oder selbst nur einige Zehntel Milligramme der fein pulverisirten Substanz an das etwas befeuchtete plattgeschlagene Platinöhr in den wenig heissen Theil der Flamme, bis das Pulver ohne zu schmelzen angefrittet ist. Lässt man einen Tropfen Salzsäure in das Oehr fallen, so bleibt derselbe zum grössten Theil darin hängen. Schiebt man diesen Tropfen vor dem Spalt des Spectralapparates in den heissesten Theil der Flamme, so verdampft er, und zwar in Folge des Leidenfrost'schen

Phänomens, ohne ins Kochen zu gerathen. Blickt man, während der Tropfen verdampft, durch das Fernrohr, so erscheint in dem Augenblick, wo die letzten Antheile der Flüssigkeit in Dampf verwandelt werden, ein glänzendes Calciumspectrum, welches bei geringem Kalkgehalt nur einen Moment aufblitzt, bei erheblicheren Kalkmengen aber mehr oder weniger lange anhält.

Nur in Silicaten, welche von Salzsäure angegriffen werden, lässt sich der Kalk auf diese Weise finden; in nicht durch Salzsäure angreifbaren Silicaten gelingt die Nachweisung am besten folgendermaassen: Einige Milligramme der zu prüfenden, auf das Feinste pulverisirten Substanz werden auf einem flachen Tiegeldeckel von Platin mit ungefähr einem Gramm halb zerflossenen Fluorammonium versetzt und der Deckel in die Flamme gehalten, bis er nach Verflüchtigung des Fluorammoniums glüht. Man befeuchtet den auf dem Deckel befindlichen Salzanflug mit 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure, und entfernt den Ueberschuss derselben durch abermaliges Erhitzen über der Flamme. Wird der jetzt aus schwefelsauren Salzen bestehende Anflug auf dem Deckel mit dem Fingernagel oder einem Spatelchen zusammengeschabt und ungefähr ein Milligramm davon mittelst des Drahtes in die Flamme gebracht, so erhält man, wenn *Ka*, *Na* und *Li* vorhanden sind, zunächst die charakteristischen Reactionen dieser drei Körper neben oder nach einander. Ist noch Kalk und Strontian vorhanden, so erscheinen deren Spectren gewöhnlich erst etwas später, nachdem das *Ka*, *Na* und *Li* verflüchtigt ist. Bei sehr geringem Calcium- oder Strontiumgehalt bleibt die Reaction dieser Metalle aus; man erhält sie dann aber sogleich, wenn man den im Reductionsraum der Flamme einige Augenblicke behandelten Draht mit Salzsäure betropft und wieder in die Flamme bringt.

Alle diese Proben, die Erhitzung für sich oder mit Salzsäure, die Behandlung mit Fluorammonium für sich oder mit Schwefelsäure und Salzsäure geben dem Mineralogen und mehr noch dem Geognosten eine Reihe höchst einfacher Kennzeichen an die Hand, um viele in der Natur auftretende Substanzen, und namentlich die einander so

ähnlichen aus kalkhaltigen Doppelsilicaten bestehenden Mineralien noch in den kleinsten Splitterchen mit einer Sicherheit zu bestimmen, wie sie sonst kaum bei einem reichlich zu Gebote stehenden Material durch weitläufige und zeitraubende Analysen erreichbar ist. Einige Beispiele werden diess am besten zeigen.

1) Ein Tropfen Meerwasser am Platindraht verflüchtigt zeigt eine starke Natriumreaction, und nach Verflüchtigung des Kochsalzes eine schwache Calçiumreaction, die durch Befeuchten des Drahtes mit Salzsäure auf Augenblicke höchst intensiv wird. Behandelt man einige Decigramme Meerwasserrückstand auf die beim Lithium angegebene Weise mit Schwefelsäure und Alkohol, so erhält man leicht die Reaction des Kaliums und Lithiums. Die Gegenwart des Strontiums im Meerwasser kann am besten in den Kesselsteinen der Seedampfschiffe nachgewiesen werden. Die filtrirte salzsaure Lösung desselben hinterlässt nach dem Abdampfen und Auflösen in möglichst wenig Alkohol eine von basischem Eisenchlorid gelblich gefärbte Trübung, die sich nach einigen Tagen absetzt und auf einem Filterchen gesammelt und mit Alkohol ausgewaschen werden kann. Das in einem feinen Platindraht verbrannte Filter giebt neben den Calciumlinien ein vollständiges und intensives Strontiumspectrum.

2) Soolwasser zeigen oft schon unmittelbar die Kalium-, Natrium-, Lithium-, Calcium- und Strontiumreaction. Bringt man z. B. einen Tropfen des Dürkheimer oder Kreuznacher Mineralwassers in die Flamme, so erhält man die Linien *Na* α, *Li* α, *Ca* α und *Ca* β. Wendet man statt des Soolwassers einen Tropfen seiner Mutterlauge an, so entstehen dieselben Linien mit dem intensivsten Glanze. In dem Maasse als das Chlornatrium und Chlorlithium verdampft und das Chlorcalcium basischer wird, entwickeln sich allmählich die charakteristischsten Linien des Strontiumspectrums, welches sich nach und nach immer glänzender in seiner ganzen Vollständigkeit zeigt. Man erhält hier also durch den blossen Anblick eines einzigen in der Flamme verflüchtigten Tropfens in wenigen Augenblicken die *vollständige Analyse* eines Gemenges von fünf Stoffen.

3) Der Aschenstumpf einer Cigarre mit etwas HCl befeuchtet und in die Flamme gehalten, giebt die Linien *Na* α, *Ka* α, *Li* α, *Ca* α, *Ca* β.

4) Kaliglas von einer Verbrennungsröhre gab sowohl mit als ohne Salzsäure *Na* α und *Ka* α, mit Fluorammonium und Schwefelsäure behandelt noch *Ca* α, *Ca* β und Spuren von *Li* α.

5) Orthoklas von Baveno giebt für sich oder mit Salzsäure nur *Na* α nebst Spuren von *Ka* α und *Li* α; mit Fluorammonium und Schwefelsäure die intensiven Linien *Na* α, *Ka* α und etwas schwächer *Li* α. Nach Verflüchtigung der so nachgewiesenen Bestandtheile, mit HCl in die Flamme gebracht, giebt die Probe nur ein kaum unterscheidbares Aufblitzen der Linien *Ca* α und *Ca* β. Der nach diesen Prüfungen dem Platindrahte angefrittete Rückstand zeigt, mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und geglüht, die für Thonerde charakteristische Färbung. Nimmt man noch die bekannte Reaction auf Kieselerde hinzu, so ergiebt sich aus diesen in wenigen Minuten ausführbaren Prüfungen, dass der Orthoklas von Baveno, Kieselerde, Thonerde, Kali mit Spuren von Natron, Kalkerde und Lithion enthält, so wie, dass jede Spur von Baryterde und Strontianerde darin fehlt.

6) Adular vom Gotthard verhielt sich ganz ähnlich wie der Orthoklas von Baveno, nur dass die Lithiumreaction völlig, die Calciumreaction fast völlig fehlte.

7) Labradorit von St. Paul giebt für sich nur die Natriumlinie *Na* α, nicht aber das Calciumspectrum. Die mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtete Probe aber bringt die Calciumlinien *Ca* α und *Ca* β sehr glänzend hervor. Bei der Probe mit Fluorammonium erhält man noch eine schwache Kaliumreaction und kaum bemerkbare Spuren von Lithium.

8) Labradorit aus dem Kugeldiorit von Corsika verhielt sich ebenso, nur dass die Spuren der Lithiumreaction fehlten.

9) Mosandrit aus Brevig und Tscheffkinit aus dem Ilmengebirge gaben für sich nur die Natriumreaction, bei der Behandlung mit Salzsäure aber die Calciumlinien *Ca* α und *Ca* β.

10) Melinophan von Lamoe gab für sich nur *Na α*, mit Salzsäure aber noch *Ca α*, *Ca β* und *Li α*.

11) Scheelit und Sphen geben schon bei Behandlung mit Salzsäuure die Calciumreaction sehr intensiv.

12) Finden sich geringe Mengen Strontium neben dem Calcium, so wählt man am zweckmässigsten die Linie *Sr δ* zur Erkennung der ersteren Mit Hülfe derselben gelingt es leicht, in sehr vielen neptunischen Kalksteinen einen geringen Strontiumgehalt nachzuweisen. *Na α*, *Li α*, *Ka α*, besonders *Li α*, zeigen sich schon unmittelbar bei dem Glühen des Kalksteins in der Flamme. Durch Salzsäure in Chlorcalcium verwandelt und in dieser Form in die Flamme gebracht, geben diese Gesteine dieselben Linien und ausserdem häufig noch deutlich genug die Linie *Sr δ*. Dieselbe erscheint aber nur auf kürzere Zeit, indem sie sich in Folge der Verdampfungsprocesse in der Flamme allmählich entwickelt und kurz vor dem Erblassen des Kalkspectrums am deutlichsten hervorzutreten pflegt.

Auf diesem Wege wurden die Linien *Na α*, *Li α*, *Ka α*, *Ca α*, *Ca β*, *Sr δ* bei folgenden Kalksteinen gefunden:

Silurkalk*) von Kugelbad bei Prag,
Wellenkalk (Muschelkalk) von Rohrbach bei Heidelberg,
Liaskalk von Malsch in Baden,
Kreide aus England.

Folgende Kalksteine zeigten nur die Linien *Na α*, *Li α*, *Ka α*, *Ca α*, *Ca β*, ohne die blaue Strontiumlinie.

Marmor von Auerbach aus dem Granit**),
Devonkalk von Gerolstein in der Eifel,
Kohlenkalk von Planitz in Sachsen,
Zechstein von Nordhausen am Harz,
Jurakalk von Streitberg in Franken.

---

*) Die Lithiumlinie war bei dieser Gebirgsart nicht mit Sicherheit zu erkennen, die Linie *Sr δ* dagegen sehr stark.

**) Mittelst des oben beschriebenen Verfahrens mit Alkohol wurde aus 20 Grm. dieses Marmors so viel salpetersaurer Strontian erhalten, dass sich damit ein vollständiges intensives Strontiumspectrum hervorbringen liess. Ob sich auch die übrigen aufgeführten Kalksteine, auf diese Art behandelt, als strontiumhaltig erweisen, *haben wir nicht untersucht.*

Man sieht schon aus diesen wenigen Versuchen, dass umfassendere und sorgfältige spectralanalytische Untersuchungen über den Lithium-, Kalium-, Natrium- und Strontiumgehalt verschiedener Kalkbildungen mit Beziehung auf die Alterfolge und locale Verbreitung derselben von grossem geologischen Interesse sind, und vielleicht zu unerwarteten Aufschlüssen über die Natur der früheren Oceane und Meeresbecken, in welchen die Bildung jener Kalkgebirge erfolgte, führen können.

Baryum.

Das Baryumspectrum ist das verwickeltste unter den Spectren der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden. Von den bisher betrachteten unterscheidet es sich schon auf den ersten Blick durch die grünen Linien *Ba* α *Ba* β, welche alle übrigen an Intensität übertreffen und bei schwacher Reaction zuerst erscheinen und zuletzt wieder verschwinden. *Ba* γ ist weniger empfindlich, aber immer noch als charakteristische Linie zu betrachten. Die verhältnissmässig ziemlich grosse Ausdehnung des Spectrums ist Ursache, dass überhaupt die Spectralreaction der Baryumverbindungen etwas weniger empfindlich ist als die der bisher betrachteten Körper. 0,3 Grm. chlorsaurer Baryt mit Milchzucker gaben in unserem Zimmer verbrannt, nachdem die Luft vermittelst eines aufgespannten Regenschirms gehörig durchgemengt war, längere Zeit auf das deutllichste die Linie *Ba* α. Man kann daher aus einer der beim Natrium ausgeführten ähnlichen Rechnung schliessen, dass durch die Reaction noch weniger als ungefähr $\frac{1}{1000}$ Milligramm mit völliger Deutlichkeit angezeigt wird.

Chlorbaryum, Brombaryum, Jodbaryum, Fluorbaryum, Baryterdehydrat, kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt zeigen die Reaction am ausgezeichnetsten, und können daher durch unmittelbares Erhitzen in der Flamme erkannt werden.

Durch Salzsäure angreifbare, Baryterde enthaltende Silicate geben die Reaction, wenn sie, wie beim Kalk angegeben, mit einem Tropfen Salzsäure in die Flamme gebracht werden, ebenfalls. So erzeugt z. B. Barytharmotom,

auf diese Weise behandelt, die Linie *Ca* α und *Ca* β neben den Linien *Ba* α und *Ba* β.

Verbindungen der Baryterde mit feuerbeständigen Säuren, die sich mit und ohne Salzsäure in der Flamme indifferent verhalten, schliesst man am besten auf die beim Strontium angegebene Weise mit kohlensaurem Natron auf und prüft den dadurch erhaltenen kohlensauren Baryt. Kommen in solchen Verbindungen *Ca*, *Ba* und *Sr* in sehr ungleichen Mengen gemeinschaftlich vor, so löst man die durch Aufschliessen erhaltenen kohlensauren Salze in einem Tropfen Salpetersäure und zieht aus dem abgedampften Rückstand den Kalk durch Alkohol aus. Der Rückstand enthält dann noch Baryt und Strontium, die sich, wenn sie nicht in allzu ungleicher Menge vorkommen, leicht neben einander erkennen lassen. Handelt es sich darum, die letzten noch wahrnehmbaren Spuren von *Sr* oder *Ba* nachzuweisen, so verwandelt man den Rückstand durch Glühen mit Salmiak in Chlorverbindungen, aus denen sich das Chlorstrontium durch Alkohol in der zur Erkennung hinlänglich concentrirten Form leicht ausziehen lässt. Sind unter den nachzuweisenden Stoffen nicht einzelne in verschwindend kleinen Mengen vorhanden, so werden alle solche vorgängige Scheidungen ganz unnöthig, wie folgender Versuch zeigt: Ein Gemenge von Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorlithium, Chlorcalcium, Chlorstrontium und Chlorbaryum, welches von jedem dieser sechs Stoffe $\frac{1}{10}$ Milligrm. enthielt, wurde in die Flamme gebracht und beobachtet. Zuerst erschien die intensiv gelbe Natronlinie *Na* α auf dem Untergrunde eines schwachen continuirlichen Spectrums. In dem Maasse, als dieses zu erblassen begann, entwickelte sich die scharf begrenzte intensiv rothe Linie des Lithiums *Li* α und jenseits derselben noch weiter von der Natriumlinie entfernt die mattere Kaliumlinie *Ka* α, indess die Baryumlinien *Ba* α und *Ba* β in ihrer charakteristischen Lage und eigenthümlichen Schattirung auf das Deutlichste hervortraten. Indem sich darauf die Verbindungen des Kaliums, Lithiums und Baryums nach und nach verflüchtigten, erblassten oder verschwanden ihre Linien wieder allmählich der Reihe nach, bis sich nach einigen Minuten

aus den immer weniger überlagerten Linien des Calciums und Strontiums, wie aus einem Nebelbilde, die Linien *Ca* α, *Ca* β und *Sr* α, *Sr* β, *Sr* γ und *Sr* δ mit aller Schärfe in ihrer charakteristischen Form, Schattirung und Lage hervorhoben, um dann erst nach sehr langer Zeit wieder zu erblassen und gänzlich zu verschwinden.

Die Abwesenheit irgend eines oder mehrer dieser Gemengtheile giebt sich bei diesen Beobachtungen augenblicklich durch die Abwesenheit der ihnen zugehörigen Linien zu erkennen.

Für Denjenigen, welcher die einzelnen Spectren aus wiederholter Anschauung kennt, bedarf es einer genauen Messung der einzelnen Linien nicht; ihre Farbe, ihre gegenseitige Lage, ihre eigenthümliche Gestalt und Abschattirung, die Abstufungen ihres Glanzes sind Kennzeichen, welche selbst für den Ungeübten zur sichern Orientirung vollkommen hinreichen. Diese Kennzeichen sind den Unterscheidungsmerkmalen zu vergleichen, welche wir bei den als Reactionsmittel benutzten, ihrem äusseren Ansehen nach höchst verschiedenartigen Niederschlägen antreffen. Wie es als Charakter einer Fällung gilt, dass sie gelatinös, pulverförmig, käsig, körnig oder krystallinisch ist, so zeigen auch die Spectrallinien ihr eigenthümliches Verhalten, indem die einen an ihren Rändern scharf begrenzt, die andern entweder nur nach einer oder nach beiden Seiten entweder gleichartig oder ungleichartig verwaschen, oder indem die einen breiter, die anderen schmäler erscheinen. Und wie wir nur diejenigen Niederschläge, welche bei möglichst grosser Verdünnung der zu fallenden Substanz noch zum Vorschein kommen, als Erkennungsmittel verwenden, so benutzt man auch in der Spectralanalyse zu diesem Zwecke nur diejenigen Linien, welche zu ihrer Erzeugung die geringste Menge Substanz und eine nicht allzu hohe Temperatur erfordern. In Beziehung auf solche Kennzeichen stehen sich daher beide Methoden ziemlich gleich. Dagegen gewährt die Spectralanalyse rück-

sichtiich der als Reactionsmittel benutzten Farbenerscheinungen eine Eigenthümlichkeit, die ihr unbedingt einen Vorzug vor jeder andern analytischen Methode sichern muss. Unter den Niederschlägen, die zur Erkennung von Stoffen bestimmt sind, erscheinen die meisten weiss und nur einige gefärbt. Dabei ist die Färbung der letzteren nur wenig constant und variirt in den verschiedensten Abstufungen je nach der dichteren oder mehr zertheilten Form der Fällung. Oft reicht schon die kleinste Beimengung eines fremden Stoffes hin, eine charakteristische Färbung bis zur Unkenntlichkeit zu verwischen. Feinere Farbenunterschiede der Niederschläge kommen daher als chemische Kennzeichen gar nicht mehr in Frage. Bei der Spectralanalyse dagegen erscheinen die farbigen Streifen unberührt von solchen fremden Einflüssen und unverändert durch die Dazwischenkunft anderer Stoffe.

Die Stellen, welche sie im Spectrum einnehmen, bedingen eine chemische Eigenschaft, die so unwandelbarer und fundamentaler Natur ist, wie das Atomgewicht der Stoffe, und lassen sich daher mit einer fast astronomischen Genauigkeit bestimmen. Was aber der spectralanalytischen Methode eine ganz besondere Bedeutung verleiht, ist der Umstand, dass sie die Schranken, bis zu welchen bisher die chemischen Kennzeichen der Materie reichten, fast ins Unbegrenzte hinausrückt. Sie verspricht uns über die Verbreitung und Anordnung der Stoffe in den geologischen Formationen die werthvollsten Aufschlüsse. Schon die wenigen Versuche, welche diese Abhandlung enthält, führen zu dem unerwarteten Aufschlusse, dass nicht nur Kalium und Natrium, sondern auch Lithium und Strontium zu den zwar nur in geringer Menge, aber allgemein verbreiteten Stoffen unseres Erdkörpers gezählt werden müssen.

Für die Entdeckung bisher noch nicht aufgefundener Elemente dürfte die Spectralanalyse eine nicht minder wichtige Bedeutung gewinnen. Denn wenn es Stoffe giebt, die so sparsam in der Natur verbreitet sind, dass uns die bisherigen Mittel der Analyse bei ihrer Erkennung und Abscheidung im Stiche lassen, so wird man hoffen dürfen, *viele solcher Stoffe* durch die einfache Betrachtung ihrer

Flammenspectren noch in Mengen zu erkennen und zu bestimmen, die sich auf gewöhnlichem Wege jeder chemischen Wahrnehmung entziehen. Dass es wirklich solche bisher unbekannte Elemente giebt, davon haben wir uns bereits zu überzeugen Gelegenheit gehabt. Wir glauben, auf unzweifelhafte Resultate der spectralanalytischen Methode gestützt, mit völliger Sicherheit schon jetzt die Behauptung aufstellen zu können, dass es neben dem Kalium, Natrium und Lithium noch ein viertes der Alkaliengruppen angehöriges Metall giebt, welches ein eben so charakteristisches und einfaches Spectrum giebt wie das Lithium — ein Metall, das mit unserem Spectralapparate nur zwei Linien zeigt, eine schwache blaue, die mit der Strontiumlinie *Sr* δ fast zusammenfällt, und eine andere blaue, die nur um Weniges weiter nach dem violetten Ende des Spectrums hin liegt und an Intensitat und Schärfe der Begrenzung mit der Lithiumlinie wetteifert.

Bietet einerseits die Spectralanalyse, wie wir im Vorstehenden gezeigt zu haben glauben, ein Mittel von bewunderungswürdiger Einfachheit dar, die kleinsten Spuren gewisser Elemente in irdischen Körpern zu entdecken, so eröffnet sie andererseits der chemischen Forschung ein bisher völlig verschlossenes Gebiet, das weit über die Grenzen der Erde, ja selbst unseres Sonnensystems, hinausreicht. Da es bei der in Rede stehenden analytischen Methode ausreicht, das glühende Gas, um dessen Analyse es sich handelt, zu *sehen*, so liegt der Gedanke nahe, dass dieselbe auch anwendbar sei auf die Atmosphäre der Sonne und die helleren Fixsterne. Sie bedarf aber hier einer Modification wegen des Lichtes, welches die Kerne dieser Weltkörper ausstrahlen. In seiner Abhandlung „über das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht“*) hat Einer von uns durch theoretische Betrachtungen nachgewiesen, dass das Spectrum eines glühenden Gases *umgekehrt* wird, d. h. dass die hellen Linien in dunkele sich verwandeln, wenn hinter dasselbe eine Lichtquelle von

*) Kirchhoff, Pogg. Ann., Bd. CIX, p. 275.

hinreichender Intensität gebracht wird, die an sich ein continuirliches Spectrum giebt. Es lässt sich hieraus schliessen, dass das Sonnenspectrum mit seinen dunkeln Linien nichts Anderes ist, als die Umkehrung des Spectrums, welches die Atmosphäre der Sonne für sich zeigen würde. Hiernach erfordert die chemische Analyse der Sonnenatmosphäre nur die Aufsuchung derjenigen Stoffe, die, in eine Flamme gebracht, helle Linien hervortreten lassen, die mit den dunkeln Linien des Sonnenspectrums coincidiren.

An dem angeführten Orte sind als experimentelle Belege für den erwähnten theoretisch abgeleiteten Satz die folgenden Versuche angeführt:

Die helle rothe Linie im Spectrum einer Gasflamme, in die eine Perle von Chlorlithium gebracht ist, verwandelt sich in eine schwarze, wenn man volles Sonnenlicht durch die Flamme gehen lässt.

Ersetzt man die Perle von Chlorlithium durch eine von Chlornatrium, so zeigt sich im Sonnenspectrum die dunkle Doppellinie *D* (die mit der hellen Natriumlinie coincidirt) in ungewöhnlicher Deutlichkeit.

In dem Spectrum des Drummond'schen Lichtes tritt die dunkle Doppellinie *D* auf, wenn man seine Strahlen durch die Flamme von wässrigen Alkohol gehen lässt, in den man Chlornatrium gebracht hat*).

---

*) In der Märznummer des *Phil. Mag.* für 1860 erinnert Stokes daran, dass Foucault schon im Jahre 1849 eine Beobachtung gemacht hat, die der oben erwähnten ähnlich ist. Bei der Untersuchung des elektrischen Bogens zwischen Kohlenspitzen bemerkte dieser (*l'Institut 1849. p. 45*), dass in dem Spectrum desselben helle Linien am Orte der Doppellinie *D* des Sonnenspectrums vorhanden sind, und dass der Bogen die dunkle Linie *D* verstärkt oder erzeugt, wenn man durch ihn die Strahlen der Sonne oder einer der glühenden Kohlenspitzen gehen lässt und dann zu einen Spectrum auseinander legt. Die im Texte erwähnte Beobachtung giebt die Erklärung dieser interessanten, schon vor 11 Jahren von Foucault bemerkten Erscheinung und zeigt, dass dieselbe nicht bedingt ist durch die Eigenschaften des in vieler Hinsicht noch so räthselhaften elektrischen Lichtes, sondern herrührt von einer Natriumverbindung, die in der Kohle enthalten war und durch den Strom in glühendes Gas verwandelt wurde.

Es schien uns nicht ohne Interesse, noch mehr Bestätigungen jenes merkwürdigen theoretischen Satzes zu erhalten. Es ist uns diess durch die Versuche, die nun beschrieben werden sollen, gelungen.

Wir machten einen dicken Platindraht in einer Flamme glühend und brachten ihn durch einen elektrischen Strom seinem Schmelzpunkte nahe. Der Draht gab ein glänzendes Spectrum ohne jede Spur von hellen oder dunkeln Linien. Wurde zwischen den Draht und den Spalt des Apparates eine Flamme von sehr wässerigem Alkohol gebracht, in dem Kochsalz aufgelöst war, so zeigte sich die dunkle Linie *D* in grosser Deutlichkeit.

In dem Spectrum eines Platindrahtes, der allein durch eine Flamme glühend gemacht ist, kann man die dunkle Linie *D* hervorrufen, wenn man vor ihn ein Reagensglas hält, auf dessen Boden man etwas Natriumamalgam gebracht hat, und dieses bis zum Kochen erhitzt. Dieser Versuch ist desshalb wichtig, weil er zeigt, dass weit unter der Glühhitze der Natriumdampf genau an derselben Stelle des Spectrums seine absorbirende Wirkung ausübt, wie bei den höchsten Temperaturen, welche wir hervorzubringen vermögen, und bei denjenigen, die in der Sonnenatmosphäre stattfinden.

Die helleren Linien der Spectren von *Ka*, *Sr*, *Ca*, *Ba*, umzukehren, ist uns gelungen bei Anwendung von Sonnenlicht und von Mischungen der chlorsauren Salze dieser Metalle mit Milchzucker. Vor dem Spalte des Apparates war eine kleine eiserne Rinne aufgestellt; in diese wurde die Mischung gebracht, volles Sonnenlicht längst der Rinne auf den Spalt geleitet und die Mischung durch einen glühenden Draht seitlich entzündet. Das Beobachtungsfernrohr war mit dem Schnittpunkt seiner schräg gestellten Fäden auf die helle Linie des Flammenspectrums, deren Umkehrbarkeit geprüft werden sollte, eingestellt; der Beobachter concentrirte seine Aufmerksamkeit darauf, zu beurtheilen, ob im Augenblicke der Verpuffung eine dunkle durch den Schnittpunkt des Fadenkreuzes gehende Linie sich zeigte. Auf diese Weise war es bei richtiger Mischung der abbrennenden Gemenge sehr leicht, die Umkehrbarkeit

der Linien *Ba* α und *Ba* β und der Linie *Ka* β zu constatiren. Die letzte von diesen fällt mit einer der deutlichsten aber von Fraunhofer nicht bezeichneten, dunkeln Linie des Sonnenspectrums zusammen; diese Linie erscheint im Augenblicke der Verpuffung des Kalisalzes sehr viel deutlicher als sonst. Um auf die beschriebene Weise die Umkehrung der hellen Linien des Strontiumspectrums zu sehen, muss der chlorsaure Strontian auf das Sorgfältigste getrocknet sein; eine Spur Feuchtigkeit bewirkt, dass bei der Verpuffung herumspritzende Salztheilchen die Flamme erfüllen, die Sonnenstrahlen dämpfen und das positive Strontiumspectrum zum Vorschein kommen lassen.

Wir haben uns in dieser Abhandlung darauf beschränkt, die Spectren der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden und diese auch nur in so weit zu untersuchen, als es für die Analyse irdischer Stoffe nöthig ist. Wir behalten uns vor, diesen Untersuchungen die weitere Ausdehnung zu geben, die wünschenswerth ist in Beziehung auf die Analyse irdischer Körper und auf die Analyse der Atmosphären der Gestirne.

Heidelberg, im April 1860.

LII.

Ueber ein neues Alkalimetall.

(Auszug aus dem Monatsbericht der Königl. Academie der Wissenschaften zu Berlin.)

Herr du Bois-Reymond las folgende Mittheilung des correspondirenden Mitgliedes, Herrn Bunsen in Heidelberg, vom 3. Mai d., *über ein neues, dem Kalium nahestehendes Metall.*

In einer bereits vollendeten, in Poggendorff's Annalen demnächst erscheinenden Arbeit, die Prof. Kirchhoff und mich in der letzten Zeit beschäftigte, haben wir eine *Methode* beschrieben, durch welche die qualitative

Zusammensetzung gemengter Substanzen mit einer in der analytischen Chemie bisher unerreichten Schärfe und Leichtigkeit bestimmt werden kann. Diese Methode beruht einfach auf der Beobachtung von Spectren, welche von den zu bestimmenden, durch Temperaturerhöhung in selbstleuchtende Dämpfe verwandelten Stoffen erzeugt werden. Versuche, welche zunächst nur die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden umfassen, haben uns gezeigt, dass die Lage der farbigen Spectrallinien, welche jenen Metallen gleichwie ihren Verbindungen zukommen, weder durch chemische Vorgänge in den verschiedenartigsten, zur Verdampfung dienenden Flammen, noch durch Temperaturunterschiede, die ein Intervall von mehr als 9000° C. umfassen, im geringsten verändert wird, vielmehr einzig und allein von der chemischen Natur des Metalls abhängt.

Da die Empfindlichkeit dieser Spectralreactionen gross genug ist, um noch wenige Hunderttausendtel, ja Milliontel eines Milligramms der Alkalien und alkalischen Erden neben einander mit Sicherheit zu erkennen, so ist es uns gelungen, einzelne bisher für selten gehaltene Stoffe als in der Natur allgemein verbreitete nachzuweisen. So giebt es in der Natur kaum einen Stoff, in welchem nicht Spuren von Natrium vorkämen. Kaum minder allgemein zeigte sich die Verbreitung des Lithiums: wir fanden es in den drei Gemengtheilen vieler Granite, in Kalksteinen des verschiedensten geologischen Alters, in den aus solchen Gesteinen entspringenden Süsswasserquellen, im Meerwasser, in den Aschen der Feldfrüchte und im Blute, der Milch, ja selbst in den Muskeln der Thiere, welche mit diesen Feldfrüchten genährt werden. Strontiumverbindungen sind in den Kalkgesteinen der verschiedensten Formationen, im Meerwasser und in den meisten kalkhaltigen Mineralquellen enthalten. Geht man von der Thatsache aus, dass sich solche durch diese neue Art von Analysen leicht überall nachweissbare Stoffe, ungeachtet ihrer grossen Verbreitung, doch jeder Wahrnehmung durch die bisherigen Mittel der Analyse würden entzogen haben, wenn nicht zufällig einzelne derselben durch ein besonderes Zu-

sammentreffen localer Umstände in grösseren Mengen zusammengehäuft, das Material zu ihrer Entdeckung geliefert hätten, so liegt die Vermuthung nahe, dass es möglicher Weise ausser solchen schon bekannten, allgemein, aber nur in geringen Mengen verbreiteten Elementen noch andere unbekannte von ähnlicher Vertheilung geben könne, die nirgends in so concentrirter Form auftreten, um durch unsere gewöhnlichen analytischen Mittel erkannt werden zu können. Diese Vermuthung hat sich gleich bei den ersten Nachforschungen bewährt, welche ich nach dieser Richtung hin, zunächst nur in Beziehung auf die Alkaligruppe angestellt habe. Es giebt nämlich ausser dem Kalium, Natrium und Lithium wirklich noch ein viertes Alkalimetall, das sich neben jenen dreien in der Mutterlauge verschiedener Soolwasser auf spectralanalytischem Wege mit der grössten Leichtigkeit nachweisen lässt, obgleich in mehreren Kilogrammen des erwähnten Materials kaum einige Milligramme des neuen Metalls enthalten sind*).

Indem ich mir vorbehalte, auf das Ergebniss einer ausführlicheren Untersuchung über diesen Gegenstand später zurück zu kommen, will ich mich hier nur auf folgende kurze Notiz beschränken:

Das Chlorid des neuen Alkalimetalls unterscheidet sich vom Kochsalz und Chlorlithium dadurch, dass es wie Chlorkalium mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag giebt. Vom Kalium ist es durch die Löslichkeit seines salpetersauren Salzes in Alkohol unterschieden. Die bis zum Selbstleuchten erhitzten Dämpfe seiner Verbindungen geben ein höchst charakteristisches Spectrum. Dasselbe ist der beigegebenen, zur vorhergehenden Abhandlung gehörigen Tafel (Tab. II) als das unterste hinzugefügt. Die übrigen Abbildungen stellen die Spectren der Alkalien und alkalischen Erden dar, bezogen auf das mit seinen

*) Zufolge einer brieflichen Mittheilung des Herrn Hofr. Bunsen kommt das neue Metall im Kreuznacher Wasser, dem Dürkeimer Soolwasser und in der Thermalquelle Ungemach zu Baden-Baden vor.
Erdmann.

dunklen Linien zu oberst gezeichnete Sonnenspectrum. Man sieht bei dem Anblick der Zeichnung, dass die auffallende Einfachheit, welche die Spectren der Alkalimetalle vor allen andern auszeichnet, sich merkwürdigerweise auch bei dem neuen Metalle wiederfindet. Sein Spectrum besteht aus nur zwei blauen Linien, einer schwächeren, auf die blaue Strontiumlinie fallenden und einer anderen nur wenig weiter nach dem blauen Ende des Spectrums hin liegenden, die an Intensität und Schärfe der Begrenzung mit der rothen Linie des Lithiums wetteifert.

LIII.

Ueber die Fraunhofer'schen Linien.

I.

(Auszug aus d. Monatsber. d. Königl. Acad. d. Wissensch. zu Berlin.)

Herr du Bois-Reymond legte eine Mittheilung von Herrn Prof. Kirchhoff *über die Fraunhofer'schen Linien*, d.d. Heidelberg, 20. October 1859, vor.

Bei Gelegenheit einer von Bunsen und mir in Gemeinschaft ausgeführten Untersuchung über die Spectren farbiger Flammen, durch welche es uns möglich geworden ist die qualitative Zusammensetzung complicirter Gemenge aus dem Anblick des Spectrums ihrer Löthrohrflamme zu erkennen, habe ich einige Beobachtungen gemacht, welche einen unerwarteten Aufschluss über den Ursprung der Fraunhofer'schen Linien geben und zu Schlüssen berechtigen von diesen auf die stoffliche Beschaffenheit der Atmosphäre der Sonne und vielleicht auch der helleren Fixsterne.

Fraunhofer hat bemerkt, dass in dem Spectrum einer Kerzenflamme zwei helle Linien auftreten, die mit den beiden dunkeln Linien *D* des Sonnenspectrums zusammenfallen. Dieselben hellen Linien erhält man lichtstärker von einer Flamme, in die man Kochsalz gebracht

hat. Ich entwarf ein Sonnenspectrum und liess dabei die Sonnenstrahlen, bevor sie auf den Spalt fielen, durch eine kräftige Kochsalzflamme treten. War das Sonnenlicht hinreichend gedämpft, so erschienen an Stelle der beiden dunkeln Linien *D* zwei helle Linien; überstieg die Intensität jenes aber eine gewisse Grenze, so zeigten sich die beiden dunkeln Linien *D* in viel grösserer Deutlichkeit, als ohne die Anwesenheit der Kochsalzflamme.

Das Spectrum des Drummond'schen Lichtes enthält der Regel nach die beiden hellen Natriumlinien, wenn die leuchtende Stelle des Kalkcylinders noch nicht lange der Glühhitze ausgesetzt war; bleibt der Kalkcylinder unverrückt, so werden diese Linien schwächer und verschwinden endlich ganz. Sind sie verschwunden oder nur schwach hervortretend, so bewirkt eine Alkoholflamme, in die Kochsalz gebracht ist und die zwischen den Kalkcylinder und den Spalt gestellt wird, dass an ihrer Stelle zwei dunkle Linien von ausgezeichneter Schärfe und Feinheit sich zeigen, die in jeder Hinsicht mit den Linien *D* des Sonnenspectrums übereinstimmen. Es sind so die Linien *D* des Sonnenspectrums in einem Spectrum, in dem sie natürlich nicht vorkommen, künstlich hervorgerufen.

Bringt man in die Flamme der Bunsen'schen Gaslampe Chlorlithium, so zeigt das Spectrum derselben eine sehr helle scharf begrenzte Linie, die in der Mitte der Fraunhofer'schen Linien *B* und *C* liegt. Lässt man Sonnenstrahlen von mässiger Itensität durch die Flamme auf den Spalt fallen, so sieht man an dem bezeichneten Orte die Linie hell auf dunklerem Grunde; bei grösserer Stärke des Sonnenlichts aber tritt an ihrer Stelle eine dunkle Linie auf, die ganz denselben Charakter hat als die Fraunhofer'schen Linien. Entfernt man die Flamme so verschwindet die Linie, so weit ich habe sehen können, vollständig.

Ich schliesse aus diesen Beobachtungen, dass farbige Flammen, in deren Spectrum helle, scharfe Linien vorkommen, Strahlen von der Farbe dieser Linien, wenn dieselben durch sie hindurchgehen, so schwächen, dass an Stelle der hellen Linien dunkle auftreten, sobald hinter

der Flamme eine Lichtquelle von hinreichender Intensität angebracht wird, in deren Spectrum diese Linien sonst fehlen. Ich schliesse weiter, dass die dunkeln Linien des Sonnenspectrums, welche nicht durch die Erdatmosphäre hervorgerufen werden, durch die Anwesenheit derjenigen Stoffe in der glühenden Sonnenatmosphäre entstehen, welche in dem Spectrum einer Flamme helle Linien an demselben Orte erzeugen. Man darf annehmen, dass die hellen mit D übereinstimmenden Linien im Spectrum einer Flamme stets von einem Natriumgehalte derselben herrühren; die dunkeln Linien D im Sonnenspectrum lassen daher schliessen, dass in der Sonnenatmosphäre Natrium sich befindet. Brewster hat im Spectrum der Salpeterflamme helle Linien aufgefunden am Orte der Fraunhofer'schen Linien A, a, B; diese Linien deuten auf einen Kaliumgehalt der Sonnenatmosphäre. Aus meiner Beobachtung, nach der dem rothen Lithiumstreifen keine dunkle Linie im Sonnenspectrum entspricht, würde mit Wahrscheinlichkeit folgen, dass Lithium in der Atmosphäre der Sonne nicht oder doch nur in verhältnissmässig geringer Menge vorkommt.

Die Untersuchung der Spectren farbiger Flammen hat hiernach ein neues und hohes Interesse gewonnen; ich werde gemeinschaftlich mit Bunsen dieselbe so weit führen, als es unsere Mittel gestatten. Dabei werden wir die durch meine Beobachtungen festgestellte Schwächung der Lichtstrahlen in Flammen weiter erforschen. Bei den Versuchen, die in dieser Richtung von uns bereits angestellt sind, hat sich schon eine Thatsache ergeben, die uns von grosser Wichtigkeit zu sein scheint. Das Drummond'sche Licht erfordert, damit in ihm die Linien D dunkel hervortreten, eine Kochsalzflamme von niederer Temperatur. Die Flamme von wässrigem Alkohol ist hierzu geeignet, die Flamme der Bunsen'schen Gaslampe aber nicht. Bei der letzteren bewirkt die kleinste Menge von Kochsalz, sobald sie überhaupt sich bemerklich macht, dass die hellen Natriumlinien sich zeigen. Wir behalten es uns vor die Consequenzen zu entwickeln, die an diese Thatsache sich knüpfen lassen.

II.

Aus einem Schreiben des Herrn Prof. Kirchhoff an Erdmann.

d. d. Heidelberg d. 6. August 1860.

... Seitdem ich die Notiz an die Berliner Academi egesandt habe, bin ich fast unausgesetzt damit beschäftigt gewesen, in der dort bezeichneten Richtung weiter zu forschen. Ich will nicht von dem theoretischen Beweise reden, den ich für die dort ausgesprochene Behauptung gefunden und veröffentlicht habe, dass eine Flamme gerade diejenigen Strahlen absorbirt, die sie selbst aussendet; auch nicht von den Versuchen, durch welche Bunsen und ich gezeigt haben, dass die hellen Linien in dem Spectrum einer Flamme als die sichersten Kennzeichen für die Metalle, die in derselben enthalten sind, dienen können; ich erlaube mir aber Ihnen eine Mittheilung darüber zu machen, wie weit ich in der chemischen Analyse der Sonnenatmosphäre gekommen bin.

Die Sonne hat eine glühende, gasförmige Atmosphäre, die einen Kern von noch höherer Temperatur umhüllt. Könnten wir das Spectrum der Sonnenatmosphäre sehen, so würden wir in demselben die hellen Linien wahrnehmen, welche für die Metalle characteristisch sind, die in ihr sich befinden, und würden aus den hellen Linien diese Metalle erkennen. Der stärker leuchtende Kern der Sonne lässt aber das Spectrum ihrer Atmosphäre nicht hervortreten; er *kehrt* es, nach meinem eben erwähnten Satze, *um*, so dass statt der hellen Linien, die das Spectrum der Atmosphäre für sich darbieten würde, dunkle sich zeigen. Wir sehen nicht das Spectrum der Sonnenatmosphäre selbst, aber wir sehen das negative Bild derselben. Es kann dieses dazu dienen, um mit gleicher Sicherheit die Metalle zu erkennen, die in ihr vorkommen. Zu diesem Zwecke ist nur eine sehr genaue Kenntniss des Sonnenspectrums und der Spectren der einzelnen Metalle nöthig.

Ich bin so glücklich gewesen, aus der optischen und *astronomischen* Werkstätte von Steinheil einen Apparat

zu erhalten, der die Spectren in einer Schärfe und Reinheit zeigt, wie sie gewiss bisher noch niemals erreicht worden ist. 4 grosse Flintglasprismen und 2 Fernröhre von äusserster Vollkommenheit bilden die Haupttheile des Apparates. Im Sonnenspectrum zeigt derselbe Tausende von Linien, lässt aber die Abstufungen dieser in Breite und Schwärze und ihre mannigfaltigen Gruppirungen so deutlich hervortreten, dass es ein Leichtes ist, in denselben sich zu orientiren.. Es ist meine Absicht das ganze Sonnenspectrum zu zeichnen, wie der Apparat es zeigt; ich habe diese Arbeit für den hellsten Theil desselben, für den Theil nämlich zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *F* bereits ausgeführt. Indem ich den Linien verschiedene Schwärzen und verschiedene Breiten gegeben habe, ist es mir gelungen eine Zeichnung zu erhalten, die das Sonnenspectrum so treu wiedergiebt, dass bei der Vergleichung beider ein Blick genügt, um die entsprechenden Linien herauszufinden.

Der Apparat zeigt mit derselben Schärfe, wie das Sonnenspectrum, auch das Spectrum einer künstlichen Lichtquelle, wenn diese nur die hinreichende Helligkeit besitzt. Eine gewöhnliche Gasflamme, in der eine Metallverbindung verdampft, reicht hier meistens nicht aus; aber ein elektrischer Funke giebt in grösster Deutlichkeit das Spectrum des Metalls, aus dem die Elektroden bestehen. Ein grosser Rhumkorff'scher Inductionsapparat liefert mir die elektrischen Funken in so schneller Aufeinanderfolge, dass ihr Spectrum sich so bequem beobachten lässt, als das Sonnenspectrum.

Eine sehr einfache Vorrichtung erlaubt die Spectren zweier Lichtquellen mit einander zu vergleichen. Durch die obere Hälfte des vertikalen Spalts können nämlich die Strahlen *einer*, durch die untere die Strahlen einer *andern* Lichtquelle geleitet werden. Geschieht dieses, so erblickt man das eine der beiden Spectren unmittelbar unter dem andern, nur durch eine kaum merkbare dunkle Linie von diesem getrennt. Mit der grössten Schärfe und und Leichtigkeit kann man auf diese Weise sehen, ob in den beiden Spectren coincidirende Linien sich finden.

So habe ich mich überzeugt, dass alle dem Eisen eigenthümlichen hellen Linien dunkeln Linien des Sonnenspectrums entsprechen. Aus dem Theile des Sonnenspectrums zwischen *D* und *F*, den ich bis jetzt gezeichnet habe, habe ich etwa 70 besonders hervortretende Linien als von dem Eisen in der Sonnenatmosphäre herrührend zu verzeichnen gehabt. Angström hat nur 3 helle Eisenlinien in diesem Theile des Spectrums des elektrischen Funkens beobachtet, Masson wenig mehr; van der Willigen sagt, das Eisen bringt nur sehr wenige, schwach hervortretende Linien im Spectrum des elektrischen Funkens hervor. Aus der Zahl der hellen Linien des Eisenspectrums, die ich mit vollkommner Sicherheit wahrgenommen habe, ist die Kraft der Instrumente zu beurtheilen, die ich benutzen zu können das Glück habe.

Das Eisen ist merkwürdig wegen der grossen Zahl ausgezeichneter Linien, die es im Sonnenspectrum hervorruft; das Magnesium ist interessant, weil von ihm die Gruppe Fraunhofer'scher Linien herrührt, welche am leichtesten im Sonnenspectrum wahrnehmbar ist, die Gruppe im Grün nämlich, welche Fraunhofer durch *b* bezeichnet hat, und welche aus 3 sehr starken Linien besteht. Minder ausgezeichnete, aber immer noch sehr deutliche dunkle Linien des Sonnenspectrums coincidiren mit den hellen Linien der Spectren von Chrom und Nickel. Auch das Vorkommen *dieser* Substanzen in der Sonnenatmosphäre kann man daher als nachgewiesen betrachten. Viele andere Metalle scheinen aber in derselben zu fehlen. Silber, Kupfer, Zink, Blei, Aluminium, Kobalt, Antimon haben äusserst glänzende Linien in ihren Spectren; diesen entsprechen aber keine, wenigstens keine deutlichen, dunkeln Linien des Sonnenspectrums.

Ich hoffe bald im Stande zu sein, Ausführlicheres hierüber zu veröffentlichen.

Auch für die Chemie irdischer Stoffe wird unzweifelhaft die Verbindung des Rhumkorff'schen Apparates mit dem Spectralapparat von Wichtigkeit werden. Sehr viele Metallverbindungen geben in einer Gasflamme nicht das Spectrum ihres Metalls, weil sie nicht flüchtig genug

sind, lassen dasselbe aber hervortreten, wenn man sie auf die Elektroden eines elektrischen Funkens gebracht hat. Freilich zeigt sich dasselbe dann zusammen mit dem Spectrum des Metalls, aus dem die Elektroden bestehn, und dem der Luft, in der der Funke überspringt. Bei der sehr grossen Zahl von hellen Linien, aus denen das Spectrum eines jeden elektrischen Funkens besteht, würde es ohne einen gewissen Kunstgriff fast unausführbar sein, die hellen Linien zu erkennen, die durch das Auftragen der Metallverbindung auf die Elektroden hinzugebracht werden. Der Kunstgriff, der jede Schwierigkeit hierbei hebt, besteht darin, die Elektricität des Rhumkorff'schen Apparates gleichzeitig zwischen 2 gleichen Paaren von Elektroden überschlagen und das Licht des einen Funkens durch die obere, das des andern durch die untere Hälfte des Spalts treten zu lassen, so dass von ihren beiden Spectren das eine über dem andern sich zeigt. Sind beide Elektrodenpaare rein, so sind die beiden Spectren ganz gleich; bringt man auf das eine Elektrodenpaar eine Metallverbindung, so treten in dem entsprechenden Spectrum die Linien hinzu, die von ihr herrühren; man erkennt diese auf den ersten Blick daran, dass sie sich nicht in dem andern Spectrum fortsetzen. Die, beiden Spectren gemeinschaftlichen, Linien können dabei, wenn sie ein für allemal gezeichnet sind, dazu dienen, auf die leichteste Weise die Orte der Linien der angewandten Metallverbindung anzugeben. Ich habe mich davon überzeugt, dass auf diesem Wege auch die Metalle der seltenen Erden, wie Yttrium, Erbium, Terbium etc. auf das Sicherste und Schnellste erkannt werden können. Man darf hiernach erwarten, dass die spectralanalytische Methode mit Hülfe des Rhumkorff'schen Apparates auf die Aufsuchung *aller* Metalle sich wird ausdehnen lassen. Ich hoffe, dass diese Erwartung sich bestätigen wird bei der Fortsetzung der Arbeit, die ich mit Bunsen unternommen habe und deren Zweck es ist, jene Methode praktisch anwendbar zu machen.

LIV.
Flammenfärbungen.

Von
Gustav Merz.

Die unlängst veröffentlichten „Löthrohrversuche" von R. Bunsen (Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CXI. Heft 3.) *) veranlassten mich zu einigen Untersuchungen im Gebiete der *Analyse durch die Flammenfärbung*. Ich hatte zunächst die Absicht, das Hülfsmittel eines gefärbten Glases zur Erkennung von flammenfärbenden Substanzen nebeneinander womöglich weiter anzuwenden, wobei ich das Verhalten der meisten dieser Substanzen in der Flamme überhaupt näher kennen lernte. Es ist mir dabei wenigstens theilweise gelungen, die flammenfärbenden Körper nebeneinander leicht zu erkennen. Zugleich habe ich die Beobachtung gemacht, dass noch einige bisher nicht als flammenfärbend bekannte Substanzen in das Bereich einer derartigen Analyse gezogen werden können. Ich gewann diese Resultate theils durch die Anwendung blauer, violetter, rother und grüner Gläser, theils durch die Benutzung eines Wasserstoffflämmchens. Die neuhinzugekommenen, flammenfärbenden Substanzen sind: Salpetersäure, Chromsäure, Molybdänsäure, welche die Flamme des Bunsen'schen Brenners charakteristisch färben, und Schwefelsäure, welche analog der Phosphorsäure, eine eigenthümliche Färbung des dunklen Kernes einer Wasserstoff-Flamme hervorbringt.

Ehe ich zur Darstellung der einzelnen Thatsachen übergehe, erlaube ich mir, einige *allgemeine Bemerkungen* über das *Wesen der Flammenfärbungen*, sowie über die *Zulässigkeit* und *Vortheilhaftigkeit* dieser Reactionen vorauszuschicken.

1) Die Flammenfärbungen sind Reactionen, durch welche die Eigenschaft vieler Substanzen, in gewissen hohen Temperaturen farbiges Licht auszustrahlen, wahrnehmbar gemacht wird. Im Allgemeinen muss die Tem-

*) Im Auszuge d. Journ. LXXIX, 491.

paratur die Verdampfungshitze der Substanzen etwas übersteigen.

2) Da die Erscheinung nur während einer bestimmten Zeitdauer stattfindet, so ist eine pünktliche und oft sehr schnelle Beobachtung erforderlich.

3) Die *Zeitdauer* ist abhängig von

a) der specifischen Flüchtigkeit

b) der Menge,

c) der Oberflächengrösse der Substanz,

d) der Temperatur, welcher die Substanz ausgesetzt wird,

und zwar wächst die Zeitdauer im gleichen Verhältniss mit der Menge, im umgekehrten mit den drei anderen Factoren. Durch Beständigmachung der letzteren könnte man von der Zeitdauer auf die Menge der Substanz schliessen.

4) Die *Anwendbarkeit* dieser Reactionen zur Wiedererkennung von Substanzen gründet sich

a) auf die Verschiedenheit der Färbungen durch verschiedene Substanzen und auf die Sicherheit, mit welcher für dieselbe Substanz unter gewissen, gleichen Umständen stets dieselbe Erscheinung eintritt.

b) auf die Verschiedenheit der Flüchtigkeitsverhältnisse, und diese letzteren ändern sich mit der Temperatur und mit der Verbindungsart der färbenden Körper.

Es ist möglich, durch Verbindung einer richtigen Wahrnehmung der Farben mit der umsichtigen Benutzung der gegebenen, oder Herbeiführung neuer Flüchtigkeitsverhältnisse sämmtliche flammenfärbende Körper wiederzuerkennen und zwar nebeneinander.

5) Die *Temperatur* wird verschiedenen Theilen einer möglichst farblosen Gasflamme entnommen, indem man die Substanzen in oder an derselben verdampfen lässt. In der Regel benutzt man die Flamme eines Bunsen'schen Brenners; nur für zwei Substanzen ist eine Wasserstoffflamme erforderlich.

6) Da der *Flammenraum*, oder ein bestimmter Theil desselben gleichzeitig den Ort für die Dampferzeugung und für die Farbenerscheinung enthalten soll, so muss

man den für die letztere bestimmten Antheil möglichst zu vergrössern, den ersteren zu verkleinern suchen. Es ergiebt sich hieraus eine *obere Grenze* für die zu einem Versuche *verwendbare Menge* der Substanz, während die für die einzelnen Körper ermittelten Empfindlichkeitsgrade die *untere Grenze* bilden.

Diejenigen Stoffe, deren Flammenfärbung einen *hohen Grad der Empfindlichkeit* besitzt, also Natron, Kali, Lithion, Kalk, Strontian, Baryt können in allen Fällen vortheilhafter, als durch andere Methoden an ihrer Flammenfarbe erkannt werden. Die höchst geringen Mengen, mit denen man zu arbeiten braucht, die Schnelligkeit des ohne besondere Vorbereitungen möglichen Versuches und die Sicherheit, mit welcher sich auf die Anwesenheit der Körper schliessen lässt, sind die Vorzüge dieser Methode vor anderen. Aber auch für die anderen Substanzen giebt es eine grosse Anzahl von Fällen, in denen diese Methode sich vor anderen empfiehlt; indessen kann hier gerade ein Umstand, nämlich die *Kleinheit der anwendbaren Mengen*, zum Nachtheil gereichen und Grund für die Verwerflichkeit der Methode werden. Sind Substanzen, deren Flammenfärbung wenig empfindlich ist, wie z. B. die Salpetersäure, in solchem Verhältniss mit anderen Substanzen vermischt, dass die zur Erkennung nöthige kleinste Menge nicht auf einmal in die Flamme gebracht werden kann, so wird man sich selbstverständlich nach besseren Methoden umsehen müssen. —

Der *nöthige Apparat* ist ziemlich einfach und besteht

a) in der *Flamme* eines Bunsen'schen *Leuchtgasbrenners*. Die Anbringung einer Schirmvorrichtung, wie sie Bunsen beschrieben hat, ist für unseren Zweck nicht nöthig. Der Vorzug einer solchen Flamme vor der des Löthrohrs besteht natürlich darin, dass man bei der ersteren der Mühe des Blasens überhoben ist und seine ganze Aufmerksamkeit auf Hervorbringung und Wahrnehmung der Farbe richten kann. Bei einiger Uebung hat man ein Abfallen der Probe vom Drathe nicht zu befürchten. Es ist nicht nöthig, die Versuche an einem ganz dunklen Orte anzustellen, nur muss man das di-

rekte Sonnenlicht und zu grosse Tageshelle ausschliessen und desshalb einen etwas dunklen Hintergrund wählen. Es ist eine solche Höhe der Flamme festzuhalten, bei der ein ruhiges Brennen (ich fand eine Höhe von 3—4 Centim. ausreichend) stattfindet.

b) ein farbloses *Wasserstoff-Flämmchen.* Ich habe mir hierzu einen kleinen Gasentwickelungsaparat, der zugleich Gasometer ist, hergestellt. Der Boden einer Woulff'schen Flasche ist mit einer 2,5 Centim. hohen Schicht kurzer Abschnitte von Glasröhren bedeckt, welche die darauf liegenden Zinkblechstreifen stets in der nöthigen Entfernung vom Boden erhalten. Dicht über dem Boden, also unter den Glasstücken, mündet nämlich eine starke Glasröhre aus, die, durch den mittleren Tubulus führend, in den Hals einer umgekehrten Flasche gesteckt ist, welche letztere, oben durchbohrt, als Reservoir für die Schwefelsäuremischung dient. Der eine von den beiden Seitenhälsen der Woulff'schen Flasche dient zum zeitweiligen Nachfüllen von Zink und zum Erneuern der Flüssigkeit, während das Wasserstoffgas durch den anderen Seitentubulus austritt. Ehe es jedoch in den aus Platin bestehenden Brenner (z. B. das abzunehmende Seitenröhrchen eines Löthrohres) gelangt, muss es durch eine Röhre streichen, welche mit kaligetränkten Bimssteinstücken gefüllt ist, um von der mit fortgerissenen Schwefelsäure gereinigt zu werden. Zur Absperrung dient ein Quetschhahn, der nach Art der gewöhnlichen Reissfedern, an sich ganz offen, durch eine Schraube beliebig weit gestellt und ganz geschlossen werden kann. Um den Apparat luftdicht zu machen, genügt es, die Stöpsel der drei Hälse gut zu versiegeln;

c) *dünne Platindräthe* (etwa 0,15 Mm. dick), welche man mit dem einen Ende an ein Glasstäbchen anschmelzt, während man das andere z. B. mittelst der Spitze eines Bleistiftes zu einem 1—2 Mm. weiten Ringe umbiegt und diesen, jedoch so, dass er sich nicht öffnet, auf einem kleinen Ambose ausplättet. Mittelst eines solchen Oehres gelingt es, Tröpfchen von Flüssigkeiten aufzunehmen. Zum Ausglühen der Dräthe, um diese zu reinigen (was

man durch abwechselndes Glühen und Ablöschen in Salzsäure befördert), kann man sich mit Vortheil eines einfachen Halters bedienen, welchen Bunsen in seiner Arbeit beschrieben hat.

d) Ein *blaues, violettes, rothes* und *grünes Glas*, und zwar ist das blaue durch Kobaltoxyd, das violette durch Manganoxyd, das rothe (Ueberfangsglas) durch Kupferoxydul und das grüne durch Eisenoxyd und Kupferoxyd gefärbt. Um eine Bestimmung der Nüance zu geben, habe ich die folgende Zusammenstellung entworfen und will nur erwähnen, dass die im Handel vorkommenden Sorten, wie sie zur Verzierung von Fenstern verwendet werden, in der Regel die Nüance der meinigen haben werden, welche letztere ich nur nach dem ungefähren Ermessen ihrer Farbenreinheit ausgewählt habe.

Es erscheint durch	blaues	violettes	rothes	grünes Glas.
Der glühende Kohlenstoff von einer Kerzenflamme	rosaviolett	gelbrosa	scharlach	gelblichgrün.
die Flamme von Natron	viel: reinblau wenig: unsichtbar	gelb	orangegelb graugrünlich	orangegelb.
Die Flamme von Lithion	violettpurpur; durch eine 6 Mm. dicke Schicht unsichtbar	carminroth	——	unsichtbar.
Die Flamme von Strontian	violettpurpur	——	——	verschwindend schwach gelblich.
Die Flamme von Kali	rothviolett	violett	——	blaugrün.
Die Flamme von salpetersaurem Kupferoxyd	——	——	unsichtbar	——
Die Flamme von Kalk	grüngrau	——	——	zeisiggrün.
Die Flamme von Baryt	——	——	——	blaugrün.

Man kann füglich alle flammenfärbenden Körper in drei Classen theilen, nicht nur um die Uebersicht zu

erleichtern, sondern auch desshalb, weil man dieselbe Trennung bei der Ausführung der Analyse vornimmt:

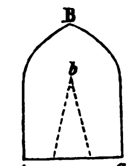
1) *Gewisse Säuren,*

2) *die Alkalien,*

3) *die alkalischen Erden.*

[4) Manche Schwermetalle, von denen jedoch nur das *Kupfer* berücksichtigt werden konnte.]

Der Hauptgrund für diese Unterscheidungsart liegt in der verschiedenen Flüchtigkeit der Substanzen, welche bei den Säuren am grössten, bei den alkalischen Erden am kleinsten ist. Hiermit im Zusammenhange macht sich aber noch eine Verschiedenheit geltend, nämlich im Bezug auf den Ort in der Flamme, wo die Färbungen auftreten. Die beistehende Figur zeigt den ungefähren verticalen Durchschnitt der Flamme eines Bunsen'schen Brenners. Der ungefärbte und kalte Kern *cgd* ist von einem stark grünlichblau gefärbten Saume *bhe* eingefasst. Zwischen letzterem und der Grenze *bie* befindet sich ein fast nicht gefärbter Flammenhohlkegel, welcher schliesslich von einem hellblau gefärbten Mantel *abiefk* umgeben ist.



Die Wasserstoffflamme ist fast unsichtbar; man muss sich aber einen kalten Kern *abc* von dem eigentlichen Flammenkörper *AabcCB* eingeschlossen denken. Sichtbar (wie in der vorher beschriebenen Flamme) werden diese Theile durch angesetzte farbige Säume, wenn man z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure in die Flamme bringt.

Die Flamme des Bunsen'schen Brenners liefert drei *Arten von Farben:*

a) *Saumfarben,* welche ausserhalb der Grenze *akf* und zwar in einem selbstständig angesetzten Saume auftreten. Sie sind natürlich nur den flüchtigsten Substanzen eigen. Zu ihrer Hervorbringung hält man das Platinöhr ausserhalb der Flamme und parallel mit deren Achse, etwa in einer Entfernung von 1—2 Mm. vom unteren Theile der Grenze *akf.*

b) *Mantelfarben*, welche in dem Raume *abiefk* auftreten. Die Entfernung des senkrecht gehaltenen Platinöhres von der Grenze *akf* kann etwa 1 Mm. betragen.

c) *Flammenfarben*, welche sich auf die grosse Hälfte der ganzen Flamme erstrecken. Um sie zu erzeugen, hält man das Oehr horizontal und in den heissesten Theil des Mantels.

Die Wasserstoff-Flamme liefert noch eine besondere Art von Farben, nämlich:

d) *Kernfarben.* Dieselben werden nur durch Schwefel- und Phosphorsäure hervorgebracht, indem diese Substanzen den kalten Kern der Wasserstoff-Flamme resp. blau und grün färben können. —

Um einen ungefähren *Ausdruck für die Empfindlichkeit* der einzelnen Flammenfärbungen zu erlangen, habe ich auf einfache Weise (durch Ausschöpfen von $\frac{1}{10}$ C.C. einer titrirten Lösung der betreffenden Substanz) ermittelt, welcher Bruchtheil eines Milligrammes der Substanz für sich hinreicht, um die Reaction deutlich zu zeigen. Selbstverständlich wird diese Empfindlichkeit verringert werden, wenn zugleich viele andere Substanzen anwesend sind; schon aus dem Grunde, weil die Stoffe, welche zur Reaction gelangen sollen, in ihren Bewegungen mehr oder weniger gehemmt werden. Indessen wird die Empfindlichkeit in den meisten Fällen immer noch eine solche bleiben, dass man die gefundenen Zahlen wenigstens als ungefähren Anhalt benutzen kann. —

1) *Gewisse Säuren;* nämlich:

a) *Salpetersäure* und *salpetrige Säure* geben eine bronzegrüne, sehr weit abstehende Saumfarbe, in der Regel mit orangefarbenem Rande. Die Salpetersäure zersetzt sich hierbei in Stickstoffoxyd, welches alsbald in salpetrige Säure übergeht, so dass man diese mittelst des Geruches und der gewöhnlichen Reagentien nachweisen kann. Die Probe wird vorher an der Flamme getrocknet und dann entweder in verdünnte Salzsäure oder in eine Lösung von doppelt-schwefelsaurem Kali getaucht, je nachdem auf salpetrige oder auf Salpeter-Säure zu prüfen ist. Im letzteren Falle tritt die Färbung erst bei der Zersetzung des

doppelt-schwefelsauren Kali ein. Die Empfindlichkeit ist $\frac{1}{40}$ Mgrm. Es ist diese Prüfung mit besonderer Vorsicht anzustellen, wenn Ammoniak- oder Cyan-Verbindungen zugegen sind, da Cyan und Ammoniak — wie diess zu erwarten ist — denselben, wenn auch schwachen bronzegrünen Saum zeigen.

b) *Die Phosphorsäure* giebt eine näherliegende graugelb-grüne Saumfarbe*), sowie eine schön grüne Kernfarbe. Die trockene Probe wird, um die Saumfarbe zu geben, in Schwefelsäure eingetaucht und in der angegebenen Weise an die Flamme gehalten. Die Empfindlichkeit ist $\frac{1}{8000}$ Mgrm. Die grüne Kernfarbe ist weniger empfindlich, aber unentbehrlich zur Erkennung der Phosphorsäure neben grossen Mengen von Borsäure und wird hervorgebracht, indem man eine Probe so lange abwechselnd mit Kieselflusssäure-Lösung befeuchtet und bis zum Glühen in die Wasserstoff-Flamme hält, bis die Farbe deutlich erscheint. Dass die Phosphorsäure hierbei in eine niedere Oxydationsstufe des Phosphors zersetzt wird, schliesse ich theils aus der Analogie mit der Schwefelsäure, theils aus der Thatsache, dass der entstehende weisse Dampf im Stande ist, übermangansaures Kali zu entfärben. — Viele phosphorsaure Salze verlieren, wie man in der Wasserstoff-Flamme sehen kann, die Säure schon beim Glühen in dieser.

c) *Schwefelsäure* bringt eine schön blaue Kernfarbe hervor, indem sie zu schwefliger Säure reducirt wird. (Die in der Wasserstoff-Flamme ausserdem sichtbare blaue Mantelfarbe ist zu schwach, als dass sie beachtet werden könnte.) Ich wurde auf diese Farbe schon aufmerksam gemacht, so oft ich Wasserstoffgas, um es zu prüfen in einem Probirgläschen auffing nnd dann entweder an einer Spiritusflamme oder der Schwefelflamme eines Zündhölzchens anzündete. Nur im letzteren Falle war das Flämmchen stets schön blau gefärbt. Im Roste der

*) Die bedeutende Flüchtigkeit der Phosphorsäure wurde auf anderem Wege kürzlich von Ed. Lautemann (Annal. d. Chemie u. Pharmacie Bd. CXIII, p. 240) beobachtet.

eisernen Werkzeuge des Laboratoriums fand ich auf diese Weise in der Regel Schwefelsäure, indem ich dieselben einfach in die Flamme hielt. Um freie Schwefelsäure nachzuweisen, hat man das Oehr nur an den Saum der Flamme zu bringen, während es mitten in die Flamme gehalten werden muss, wenn ein schwefelsaures Salz gegeben ist. Im letzteren Falle wird, obgleich alle schwefelsauren Salze schon beim Glühen für sich ihre Säure abgeben, eine leichte Zersetzung durch Eintauchen der Probe in starke Salzsäure oder Kieselfluorwasserstoff-Säure bewirkt. Die Empfindlichkeit für Schwefelsäure für sich ist $\frac{1}{4000}$ Mgrm., im gebundenen Zustande $\frac{1}{1000}$ Mgrm.

Schwefeldampf, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff bringen natürlich dieselbe Färbung hervor.

d) *Borsäure* giebt eine schön grüne Mantelfarbe, welche intensiv genug ist, um diese Säure neben grossen Mengen von Phosphorsäure erkennen zu lassen. Die Empfindlichkeit ist $\frac{1}{1400}$ Mgrm. Borsaure Salze werden durch Schwefelsäure zersetzt. —

e) *Chromsäure* giebt eine dunkelbraun-rothe Saumfarbe, an die sich eine rosenrothe Mantelfarbe schliesst. Die Empfindlichkeit ist $\frac{1}{1000}$ Mgrm. Die trockene Probe wird mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und an den Saum gehalten, welches letztere besonders schnell geschehen muss, wenn durch die Schwefelsäure ein Gas aus der Substanz entwickelt wird, da dieses fast sämmtliche Chromsäure mit fortreisst. Chromoxyd (welches z. B. chromsaure Alkalien beim Glühen in der Flamme geben) ist nicht färbend und wird durch Befeuchten mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron und Erhitzen bis zur Trockne in Chromsäure übergeführt.

f) *Molybdänsäure* giebt eine barytähnliche gelbgrüne Flammenfarbe, die jedoch sehr flüchtig ist und nur beim Befeuchten der Probe mit Salzsäure eintritt.

[g) *Salzsäure* giebt eine sehr schwache grünlich blaue Saumfarbe, die sehr kurze Dauer hat und desshalb nicht beachtet werden kann. Sie wird übrigens hierbei in freies Chlor zersetzt, was man sehr leicht nachweisen *kann.]* —

Sämmtliche flammenfärbende Säuren können hiernach recht wohl mit blossem Auge neben einander erkannt werden.

2) *Die Alkalien.*

a) *Kali* giebt eine graublaue Mantelfarbe und eine rosa-violette Flammenfarbe. Diese Farben erscheinen durch das blaue Glas rothviolett*) (zur Erkennung neben Natron), durch das violette violett, und durch das grüne blaugrün. Neben Lithion wird es durch das grüne Glas, sowie durch eine so dicke Schicht von blauem Glase erkannt, durch welche das Lithionroth nicht mehr sichtbar ist. Die Probe wird mit Schwefelsäure befeuchtet, getrocknet und wiederholt eine kurze Zeit der Flamme ausgesetzt. Die Empfindlichkeit ist $\frac{1}{30000}$ Mgrm. für das blaue, $\frac{1}{15000}$ Mgrm. für das grüne Glas.

b) *Natron* giebt eine orangegelbe Flammenfarbe, welche durch das blaue Glas bei sehr grossen Mengen reinblau (bei kleinen unsichtbar), durch das rothe orangegelb und bei kleinen Mengen graugrünlich, durch das grüne Glas selbst bei den kleinsten Mengen orange-gelb erscheint. Letzteres eignet sich vorzüglich zur Erkennung des Natrons in allen Verbindungen. Die Empfindlichkeit ist $\frac{1}{2800000}$ Mgrm. Die Probe wird mit Schwefelsäure befeuchtet, getrocknet und in den heissesten Punkt der Flamme gehalten.

c) *Lithion* giebt eine carminrothe Flammenfarbe die durch das blaue Glas violettroth, durch das violette carminroth erscheint, durch das grüne aber verschwindet. Die Ausführung ist dieselbe wie beim Kali; die Empfindlichkeit $\frac{1}{1400000}$ Mgrm. Neben Natron erkennt man das Lithion durch das blaue Glas; neben Kali kann es am besten auf die von Bunsen angegebene Weise erkannt werden. Man vergleicht, indem man der Reihe nach durch immer dickere Schichten eines Indigprismas sieht, die Farbe einer reinen Kaliflamme mit derjenigen der Probe und beachtet genau die Folge der Farbenverände-

*) Organische Substanzen müssen durch Verbrennen aus der Probe beseitigt werden.

Farbenveränderungen. Das Roth der lithionhaltigen Substanz erscheint anfänglich intensiver, nimmt aber später gegen das der reinen Kaliflamme unverhältnissmässig ab, weil die Farbe der Lithionflamme durch Schichten von gewisser Dicke unsichtbar wird.

NB. Vor Verwechselung von Kali und Lithion mit Strontian ist man sicher, wenn man die Prüfung so ausführt, wie es beim Kali angegeben ist. Das Strontian kommt bei dieser niederen Temperatur noch nicht zum Verdampfen.

[d) Ammoniak färbt unverbrannt (z. B. im Innern der Wasserstoffflamme) die Flamme schwach graublau, welche Farbe aber nur in der Wasserstoffflamme sichtbar ist. Beim Verbrennen entsteht, wie schon erwähnt, eine bronzegrüne Saumfarbe.]

3) *Die alkalischen Erden.*

Die Probe wird wiederholt mit Schwefelsäure befeuchtet, vorsichtig getrocknet und in den heissesten Punkt des Mantels gehalten. Nachdem alle Alkalien verdampft sind, bemerkt man zuerst

a) *den Baryt.* Dieser ist an der gelbgrünen Flammenfarbe zu erkennen, welche durch das grüne Glas blaugrün erscheint. Die Empfindlichkeit für den Baryt für sich ist $\frac{1}{3500}$ Milligrm. Ist das Grün verschwunden und eine rothe Flammenfarbe (Kalk = gelbröthlich; Strontian = scharlachroth) eingetreten, so befeuchtet man die Probe wiederholt mit Salzsäure*) und bringt sie sogleich (noch nass) in den heissesten Punkt der Flamme. Zeigt sich nun selbst beim „Aufspritzen" durch das grüne Glas keine blaugrüne Farbe mehr, so überzeugt man sich von der Anwesenheit

b) *des Kalkes,* wenn die rothe Flammenfarbe beim Auf-

*) Das Befeuchten mit Salzsäure ist desshalb nothwendig, weil die beim Glühen aus schwefelsauren Salzen und Chlormetallen entstehenden reinen Oxyde in geringer Menge gar keine Farbe mehr geben (wohl wegen ihrer Schwerflüchtigkeit), während sie, in Chlormetalle übergeführt, noch sehr deutlich färben.

spritzen der Probe d. h. beim Verdampfen der letzten Portion Salzsäure durch das grüne Glas zeisiggrün erscheint. Strontian giebt hierbei ein verschwindend schwaches Gelb. Die Empfindlichkeit ist für den Kalk für sich $\frac{1}{7000}$ Milligrm. bei Anwendung des grünen Glases, aber $\frac{1}{18000}$ Milligrm. bei blossem Auge.

c) *Strontian* giebt sich zu erkennen durch die Purpur- bis Rosafarbe, die man durch das blaue Glas wahrnimmt, wenn man die mit Salzsäure befeuchtete Probe in der Flamme verspritzen lässt. Kalk zeigt hierbei ein schwaches Grüngrau.

4) Das *Kupfer* giebt als Chlorid eine azurblaue Zone und als salpetersaures Oxyd eine reingrüne Flammenfarbe. Durch die verbundene Beobachtung beider Farben kann man das Kupfer von den anderen ähnlich färbenden Metallen unterscheiden. Die Empfindlichkeit des Kupfers für sich ist $\frac{1}{3000}$ Milligrm.

Die *übrigen flammenfärbenden Metalle*, wozu Arsen, Antimon, Zinn, Blei, Quecksilber und Zink gehören, zeigen besonders als Chlormetalle mehr oder weniger intensive bläuliche bis grünliche Mantelfarben, welche jedoch nicht gut als Wiedererkennungsmittel benutzt werden können. Man kann in der Regel das Auftreten dieser Farben durch Befeuchten der Probe mit concentrirter Schwefelsäure verhindern, indessen wird es meistens zweckmässig sein, die Beschlag gebenden oder Platin legirenden Metalle erst abzuscheiden, ehe man eine Substanz mittelst der Flammenfärbung auf Alkalien und alkalische Erden prüft. Die flammenfärbenden Säuren können jedoch ohne Schwierigkeit in Verbindung auch mit diesen Metallen erkannt werden.

Um in *Silicaten* die Alkalien nachzuweisen, kann man die Substanz nach der Angabe Bunsen's mit reinem Gyps gleich auf dem Platinöhre aufschliessen. Um jedoch auf die alkalischen Erden zu prüfen, wird man eine gewöhnliche Aufschliessung im Platinlöffel mit reiner Soda und Abscheidung der Kieselsäure (was sich aber schnell

und leicht genug bewerkstelligen lässt) nicht umgehen können. Kupfer habe ich in Silicaten, z. B. in Gläsern, schon durch Befeuchten der Probe mit Salzsäure an der blauen Zone erkennen können.

LV.

Notizen.

1) *Ueber Platin-Iridiumlegirungen, sowie über geschmolzenes Iridium.*

Pelouze (*Compt. rend. t. XLIX, p.* 896) zeigte in der Pariser Academie verschiedene aus Platin-Iridiumlegirungen geschlagene Medaillen vor. Die Legirungen waren von Jacobi in der *Ecole normale* nach dem Verfahren von Deville und Debray geschmolzen worden. Diese Legirungen hatten folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Platin	80	90	95
Iridium	20	10	5
	100	100	100

Sie sind nach Jacobi in der Kälte sehr leicht walzbar, brauchen dabei nicht ausgeglüht zu werden und haben die Eigenschaften der dehnbarsten Metalle. Sie nehmen beim Prägen eine so vollkommene Politur als die Stempel an, und die an Iridium reicheren Legirungen zeigten sich ein wenig härter als Gold von 0,916. Ebenso abhängig wie die Härte von der Menge des Iridiums ist zeigt sich auch die Widerstandsfähigkeit der Legirungen gegen Königswasser je nach dem Iridiumgehalt verschieden, so dass eine Legirung mit 20 p.C. Iridium fast gar nicht davon angegriffen wird.

Zwei der Medaillen von 63 und 41 Mm. Durchmesser sind aus dem Platinerz von Nischney-Tagilsk gemacht, welches direct nach dem Verfahren von Deville und

Debray geschmolzen eine Legirung gab, bei deren Analyse Deville die Zahlen erhielt:

Platin	92,6
Iridium	7,0
Rhodium	0,4
	100,0

Diese Masse ist eben so walzbar wie direct dargestellte Legirungen, man konnte daraus eine Medaille machen, auf welcher das Bild 5 Mm. hoch war, was mit reinem Platin nicht möglich ist. Die Masse, obwohl durch sehr starkes Kalthämmern hart geworden, streckte sich doch mit grosser Gleichförmigkeit wieder aus und gab aus den Seitenpartien Metallsubstanz für die Erhöhungen der Figur her. Goldene Medaillen von 0,916 zerbrechen unter denselben Umständen unter dem Stempel öfters.

Pelouze legte ferner gleichfalls im Namen von Jacobi einen geschmolzenen Iridiumbarren vor, der 267 Grm. wog. Dieses Metall, bisher als das schwerschmelzbarste betrachtet (es ist bis jetzt nur von Despretz vor der Säule geschmolzen worden), schmilzt leicht, indem es sich dabei reinigt, in Kalktiegeln nach Deville und Debray, nur musste das Leuchtgas dabei durch reinen Wasserstoff ersetzt werden.

Regnault theilte bei dieser Gelegenheit mit, dass er an diesem Iridium die specifische Wärme bestimmt hat, die er bisher an allen Iridiumproben nicht übereinstimmend mit dem gewöhnlichen Gesetz fand, weil das Metall nie rein erhalten worden war. An diesem Barren zeigte sich aber die specifische Wärme fast genau mit dem allgemeinen Gesetz übereinstimmend, woraus zugleich folgt, dass das von Jacobi geschmolzene Iridium fast ganz rein ist, höchstens können darin kleine Mengen von Ruthenium vorhanden sein.

---

2) *Schmelzen und Giessen von Platin.*

H. Deville und H. Debray haben der Pariser Academie folgende Proben vorgelegt (*Compt. rend. t. L, p.* 1038):

1) Zwei Barren von Platin, zusammen 25,1 Kilogrm. wiegend, welche in *demselben* Ofen geschmolzen und in einen schmiedeeisernen Einguss gegossen wurden. Die Oberfläche des Metalls, welches die Form vollkommen ausfüllte, zeigte den Abdruck der Gravirung auf den Wandungen der Gussform. Diese Versuche beweisen, dass das Platin in so grossen Mengen geschmolzen werden kann als man will, und dass einmal geschmolzen es sich wie Gold oder vielmehr wie Silber verhält.

2) Ein gezahntes Rad von Platin in gewöhnlichen Giesssand gegossen. Die Form war wie gewöhnlich eingerichtet, mit Giessloch, Oeffnungen zum Entweichen des überschüssigen Metalls und der Luft versehen und füllte sich mit dem geschmolzenen Metall vollständig an, so dass die Flüssigkeitsoberflächen zuletzt alle in derselben Horizontalebene lagen. Das Platin blieb während einiger Augenblicke flüssig, ohne Zweifel in Folge der schwachen Leitungsfähigkeit der Form. Man kann also dem Platin auf trocknem Wege jede beliebige Form geben.

Das Material, welches zu diesem Versuche diente war durch Bearbeitung des Erzes auf trocknem Wege und aus russischen Platinmünzen erhalten.

---

3) *Ueber die Bildung von Kaliumjodcyanür.*

Nach Beobachtungen von Langlois (*Compt. rend. t. LI, p.* 29) findet zwischen Jod und einer concentrirten Lösung von Cyankalium eine sehr auffallende Reaction statt; das Jod verschwindet fast augenblicklich und wird ersetzt durch farblose nadelförmige Krystalle. Man erhält diese Krystalle stets und rasch bei Anwendung einer Lösung von 1 Th. Cyankalium in 2 Th. Wasser.

Die bei der Reaction in Wirksamkeit tretenden Mengen werden durch die Gleichung ausgedrückt:

$$KCy + 2J = KJ, CyJ.$$

Die Krystalle des Jodcyankaliums zersetzen sich leicht, man kann sie daher ohne Veränderung nicht reinigen; die Verbindungen, aus welchen sie bestehen, verlieren darin nicht vollständig die Eigenschaften, welche sie im freien Zustande besitzen; so löst z. B. Wasser immer mehr Jodkalium als Jodcyan, und man kann durch fortgesetzte Einwirkung des Wassers das erstere Jodür ganz entfernen. Aether wirkt gerade umgekehrt, er nimmt das Jodcyan weg und lässt Jodkalium zurück.

Diese Krystalle, deren nadelförmige Gestalt man mit dem Mikroskop leicht erkennt, verlieren bei längerer Berührung mit atmosphärischer Luft das Jodcyan und wandeln sich alsdann in kubische Krystalle um Man kann diese Umbildung sogar mit dem Auge beobachten, wenn die Krystalle mit einer einzigen Glasplatte bedeckt sind, unter 2 Glasplatten tritt die Umwandlung nicht ein.

Die zwischen Filtrirpapier getrockneten Krystalle schmelzen bei 90° und geben dann Jodcyan ab, bei 120—130° ist diese Entwickelung aber viel reichlicher und bei noch höherer Temperatur entweicht gleichzeitig auch Jod. Als Rückstand bleibt Cyankalium, gemischt mit einer schwarzen Substanz, die ganz das Ansehen von Paracyan hat und beim Glühen an der Luft verschwindet.

Das Jodcyankalium ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether von 60° B. Der Aether verändert, wie schon erwähnt, die Natur der Substanz beim Lösen; er giebt beim freiwilligen Verdampfen neue Krystalle, welche reicher an Jodcyan sind, deren Zusammensetzung aber constant ist; sie verhalten sich in der Wärme wie die ersten Krystalle; lassen bei 95° sehr langsam, bei 120—130° dagegen sehr reichlich und fast augenblicklich Jodcyan entweichen.

Ihre Eigenschaften erinnern an die des Jodcyans und Jodkaliums. Der Geschmack ist sehr stechend, ihre Lösung bläut nach Zusatz von etwas schwefliger Säure die Stärke; fällt salpetersaures Silber gelblichweiss, Bleisalze gelb und Quecksilberchlorid roth. Ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd giebt einen schwarzen Niederschlag, dessen Natur noch nicht untersucht ist.

Die Analyse dieser Krystalle gab die Zahlen:

	I.	II.	Formel: KJ, 4CyJ, 8HO.
Jodkalium	18,60	18,91	19,54
Jodcyan	72,39	72,76	71,99
Wasser	9,01	8,33	8,47
	100,00	100,00	100,00

---

4) Ueber eine Verbindung des Arsenchlorürs mit Alkohol

hat V. de Luynes (*Compt. rend. t. L, p.* 831) das Folgende mitgetheilt:

Wenn man Arsenchlorür und absoluten Alkohol mischt, so erhöht sich die Temperatur bis ungefähr 70⁰, und beim Destilliren des Gemisches erhält man eine bei 148⁰ siedende Flüssigkeit, welche eine Verbindung von Arsenchlorür mit Alkohol ist.

Die Verbindung entsteht ferner beim Einleiten eines Stromes von Chlorwasserstoffsäure in Alkohol, in dem arsenige Säure suspendirt ist; die Temperatur erhöht sich in dem Maasse als sich die arsenige Säure löst, und die Flüssigkeit trennt sich bald in zwei Schichten. Die Flüssigkeit, welche die untere Schicht bildet, beginnt bei 96⁰ zu sieden, die Temperatur erhöht sich aber in der Folge bis 148⁰, wo sie constant bleibt.

Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit ist farblos, raucht an der Luft und wird von Wasser in Salzsäure, arsenige Säure und Alkohol zerlegt, welch letzteren man mit kohlensaurem Kali abscheiden kann.

Die Verbindung absorbirt unter Temperaturerhöhung beträchtliche Mengen von Chlorwasserstoffgas, giebt dasselbe aber bei der Destillation wieder ab. Sie ist nicht sehr beständig, wird durch Feuchtigkeit rasch zersetzt und zerfällt bei wiederholter Destillation in Producte, welche unter 148⁰ sieden, und unter welchen Chlorwasserstoffäther ist.

Die Formel der Verbindung scheint zu sein:

$$C_4H_6O_2 + AsCl_3.$$

Die Analyse gab:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	9,5	9,6	10,9
Wasserstoff	2,1	2,7	2,3
Chlor	47,7	47,6	48,7
Arsen	—	34,5	34,3

Holzgeist und Amylalkohol scheinen ähnliche Verbindungen zu geben.

---

5) *Ueber die Verseifung der Fette mittelst Chlorzink.*

Von L. Krafft u. Tessié du Mottay.

(Compt. rend. t. XLVIII, p. 410.)

Unsere Versuche hatten den Zweck, Mittel zu finden, die Fette in den verschiedenen Ländern Südamerikas ohne Anwendung von Schwefelsäure zu verseifen, da der Transport dieser Säure zur See Schwierigkeiten hat.

Die grosse Aehnlichkeit der Schwefelsäure mit dem Chlorzink hinsichtlich der Wirkung auf organische Substanzen veranlasste uns zu Versuchen, ob das Chlorzink zur Verseifung geeignet sei; es ist dasselbe gut zu verschicken und auch hinsichtlich des Kostenpunktes anwendbar, denn in Marseille kosten 100 Kilogrm. geschmolzenes Chlorzink höchstens 25 Frcs.

Wenn man irgend ein neutrales Fett mit geschmolzenem Chlorzink zusammenbringt, so sieht man dieses nach und nach, in dem Maasse als sich die Temperatur erhöht, schmelzen und verschwinden. Zwischen 150 und 200° ist die Mischung beider vollständig. Wenn man alsdann die Temperatur einige Zeit unterhält und darauf einigemal mit warmem Wasser wäscht, besser unter Zusatz von etwas Salzsäure, so erhält man ein Fett, das bei der Destillation die entsprechende Fettsäure giebt, ohne bedeutende Entwickelung von Acroleïn. Die Waschwässer enthalten fast alles angewendete Chlorzink und geben also beim Abdampfen Material zu neuen Verseifungen. Die Fettsäuren entstehen in eben so grosser Menge wie bei den gewöhnlichen Verfahrungsarten, haben dasselbe Ansehen, dieselben

Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt wie die Fettsäuren aus Fabriken, in welchen man die mit Schwefelsäure zersetzten Fette destillirt.

Um gut und schnell zu arbeiten, muss man das Gemisch des Fettes mit Chlorzink rasch bis zu dem Punkte erhitzen, wo in Folge der lebhaften Reaction beider Substanzen auf einander reichlich Wasserdämpfe entweichen.

Unterlässt man das Waschen mit angesäuertem Wasser, so sind die Producte der nachherigen Destillation weicher, dieser Uebelstand wird aber grösstentheils vermieden, wenn man mit überhitztem Dampfe arbeitet, und man erhält nach unseren Versuchen bei Anwendung desselben dann rascher härtere weniger gefärbte Producte.

Zu einer guten Verseifung sind 8—12 Chlorzink auf 100 Fett nöthig. Das Resultat einiger Versuche war Folgendes:

Talg. 1) 300 Th. Talg (bei 38° schmelzend) gaben nach der Verseifung und dem Waschen 284 Th., also fand bei der Verseifung 4 p.C. Verlust statt. Die Destillation mit Wasserdampf gab 250 Th. Fettsäure (bei 45° schmelzend) also 13 p.C. Verlust.

2) 2000 Th. Talg (bei 38° schmelzend) und 240 oder 12 p.C. Chlorzink. Nach der Verseifung schmolz die Masse bei 42°, nach der Destillation ohne Wasserdampf bei 45°. Chlorzink wurde wieder erhalten 245 Th. (?)

Palmöl. 1) 2160 Palmfett (Schmelzpunkt 24°) und 12 p.C. oder 260 Th. Chlorzink.

Schmelzpunkt nach der Verseifung 35°, nach der Destillation ohne Wasserdampf 45°; wiedererhaltenes Chlorzink 211 Th.

2) 195 Th. verseiftes Product aus Palmöl gaben 175 Th. Fettsäuren bei 50° schmelzend.

3) 300 Th. Palmöl gaben nach der Verseifung 290 Th. also 3,3 p.C. Verlust.

260 Th. des Verseiften gaben bei der Destillation mit Wasserdampf:

Erstes Product	155	weiss, krystallisirt,	Schmelzpunkt 55°.
Zweites „	32	gelblich,	„ „ 33°.
Drittes „	55	grünlichgelb, honigdick.	
	242		

Cocosöl gab gleichfalls befriedigende Resultate, erfordert aber etwas mehr Chlorzink in Folge des Wassers, welches es enthält, oder welches sich bildet.

Oelsäure. 300 Th. Oelsäure aus einer Kerzenfabrik, in der mittelt Kalk verseift wird, warm mit 12 p.C. wasserfreiem Chlorzink behandelt, gaben bei der Destillation ein weisses festes Product, welches 170 Th. wog und bei 32° schmolz, ausserdem ein gelbes 60 Th. betragendes Product von Butterconsistenz. Dieser Umstand ist sehr beachtenswerth, er beweist deutlich die Aehnlichkeit in der Wirkung der Schwefelsäure und des Chlorzinks auf Fette. Man weiss in der That, dass aus der Oelsäure von Kerzenfabriken, in denen mit Kalk verseift wird, durch Behandlung mit Schwefelsäure und Destillation 25—30 p.C. eines festen Fettes abgeschieden werden können.

---

6) *Mossottit, eine Art Arragonit von Gerfalco in Toscana.*

S. de Luca hat denselben untersucht und theilt darüber Folgendes mit (*Compt. rend. t. XLVII, p.* 481):

Nahe bei Gerfalco in Toscana finden sich in Höhlen von Lias-Kalk an deren Wänden Krystalle von Flussspath mit sehr schönen langfasrigen Massen von hellgrüner oder meergrüner Farbe; sie sind als flusssäurehaltiger Arragonit beschrieben worden. Dieselben verlieren beim Glühen die Farbe und zerfallen vollständig wie Arragonit, und lösen sich in Wasser suspendirt beim Einleiten von Kohlensäure vollständig. Der Verf. hat das Mineral nach Prof. Mossotti in Pisa *Mossottit* genannt und bei der Analyse folgende Resultate erhalten:

Wasser	1,36
Kalk	50,08
Strontian	4,69
Kohlensäure	41,43
Kupferoxyd	0,95
Eisenoxyd	0,82
Fluor	Spur
	99,33

Der Mossottit ist also ein kohlensaurer Kalk (Arragonit), in welchem ein Theil des Kalks durch eine äquivalente Menge Strontian ersetzt ist.

---

7) *Ueber die Aluminiumbronze.*

Ch. Christofle (*Compt. rend. t. XLVIII, p.* 690) hat die Aluminiumbronze wegen ihrer Härte und Zähigkeit mit dem besten Erfolge angewendet zu Zapfenlagern, Lagerfuttern und Reibungsflächen bei Maschinen. Ein Zapfenlager für eine Polirscheibe, welche 2200 Umdrehungen in der Minute machte, war 18 Monate hindurch brauchbar geblieben, während ein gewöhnliches Zapfenlager unter diesen Umständen nur 3 Monate hält. Ein Lagerfutter für eine Säge, die 240 Umdrehungen macht, war ein Jahr lang ohne Spuren von Abnutzung in Gebrauch; Bronzelager halten in diesem Falle nur 4 Monate.

Der Verf. hat die Aluminiumbronze auch zu Geschützröhren verwendet; ein daraus gefertigter Pistolenlauf entsprach bei den zu Paris und Dijon angestellten Schussproben vollkommen den Erwartungen. Es lässt sich zwar hiernach noch nicht mit Sicherheit auf die Anwendung dieser Bronze zu Kanonen schliessen; die vergleichenden Versuche mit Kanonenbronze, Bronze, Eisen und Stahl zeigten aber eine ausserordentliche Ueberlegenheit der Aluminiumbronze über letztere Materialien, so dass der Verf. von ihrer Anwendbarkeit in der Artillerie vollkommen überzeugt ist.

Der Verf. übergab der Academie einen grossen Barren von Aluminiumbronze, welcher zur Anfertigung einer geschmiedeten und gebohrten Miniébüchse bestimmt ist; ferner eine kleine Stange dieser Bronze, welche schon in der Kirschrothglühhitze geschmiedet worden war und sich im Glühen wie der beste Stahl verarbeiten lässt, während ge-

wöhnliche Bronze bekanntlich im glühenden Zustande spröde ist; endlich hat der Verf. auch verschiedene geprägte Gegenstände aus dieser Bronze vorgelegt.

---

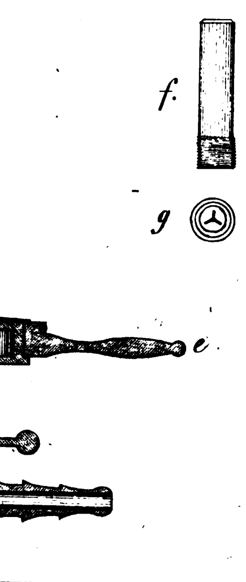
8) *Umbildung der Weinsäure in Bernsteinsäure durch Reduction.*

Zwischen den Formeln der Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Asparaginsäure finden ähnliche Beziehungen statt wie zwischen den Formeln der Essigsäure, Glykolsäure und des Glykokolls. Die Weinsäure scheint mit in diese Familie der Säuren zu gehören; stammt die Aepfelsäure von der Oxysuccinsäure, so kann man die Weinsäure von der Bioxysuccinsäure ableiten.

Dessaignes (*Compt. rend. t. L, p.* 759) hat nun, da es schwer halten wird, die Bernsteinsäure höher zu oxydiren, versucht, durch Reduction diese Beziehungen an der Weinsäure nachzuweisen, und es ist ihm auf folgende Weise gelungen dieselbe in Bernsteinsäure umzuwandeln.

Man bringt in eine Röhre Jod und Phosphor in solcher Menge, dass sie Phosphorbijodür bilden können, und trennt beide durch mindestens das gleiche Gewicht gepulverter Weinsäure, fügt etwas Wasser bei, schmilzt die Röhre zu und erhitzt sie, während mehrer Tage im Wasserbad. Die Mischung, welche sich stark färbt wenn das Jod in Berührung mit dem Phosphor kommt, wird rasch entfärbt wenn man erhitzt, färbt sich dann aber mehr und mehr durch Freiwerden von Jod. Der Inhalt der Röhre giebt mit etwas Wasser verdünnt beim Verdampfen Krystalle, welche vom Jod durch Schwefelkohlenstoff befreit, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser und Auflösen in Aether alle Eigenschaften der Bernsteinsäure zeigen; auch die Analyse des Silbersalzes gab die Zusammensetzung der Bernsteinsäure. Der Verf. ist damit beschäftigt auf ähnlichem Wege die Aepfelsäure zu erhalten, sowie die Aepfelsäure und die Citronensäure dieser Reaction zu unterwerfen.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.


f.
g
e
h

